

Universidade Federal de Sergipe
Pró-reitoria de pós-graduação e pesquisa
Núcleo de Pós-graduação em Física

Tese de doutorado

**Contribuição ao estudo dos níveis de energia
em sistemas contendo íons Ln^{3+}**

Prof. Msc. Yuri Alisson Rodrigues de Oliveira

Prof. Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos

São Cristóvão, Agosto - 2016

Yuri Alisson Rodrigues de Oliveira

**Contribuição ao estudo dos níveis de energia em
sistemas contendo íons Ln^{3+}**

Tese de doutorado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em Física.

Universidade Federal de Sergipe
Pró-reitoria de pós-graduação e pesquisa
Núcleo de Pós-graduação em Física

Orientador: Marcos Antonio Couto dos Santos

São Cristóvão
Agosto - 2016

Oliveira, Yuri Alisson Rodrigues de.

Contribuição ao estudo dos níveis de energia em sistemas contendo íons Ln^{3+} / Yuri Alisson Rodrigues de Oliveira; Orientador Marcos Antonio Couto dos Santos. - São Cristóvão, 2016

101 p. : il.

Tese de doutorado – Universidade Federal de Sergipe, 2016.

1. Sistemas contendo íons lantanídeos trivalentes. 2. Parâmetros de campo cristalino. 3. Método dos vizinhos equivalentes I. Couto dos Santos, Marcos A. (orient.). II. Universidade Federal de Sergipe. III. Núcleo de Pós-graduação em Física. IV. Contribuição ao estudo dos níveis de energia em sistemas contendo íons Ln^{3+}
CDU XX:XXX:XXX.X

*Dedico este trabalho à minha mãe Vanda,
e a minha avó Maria (in memorian). Pela
esperança em mim depositada e por estarem
sempre presentes em toda essa trajetória.*

Folha de aprovação

Esta monografia foi julgada adequada como **TESE DE DOUTORADO** para obtenção do título de doutor em física, e aprovada em sua forma final pela banca examinadora.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos

Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta

Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire

Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento

Prof. Dr. Francisco Assis Gois de Almeida

São Cristóvão, 28 de Julho de 2016

Agradecimentos

Apenas na versão final.

Resumo

Uma nova abordagem na descrição da interação do campo cristalino em compostos contendo íons lantanídeos trivalentes é apresentada. São considerados o equilíbrio eletrostático do sítio opticamente ativo, a carga efetiva do íon central e o sinal dos parâmetros de campo cristalino (PCC) como fatores determinantes na descrição da interação de campo cristalino. O método dos primeiros vizinhos equivalentes (MENN) foi reformulado, e assim melhorias na previsão dos PCC e dos níveis de energia 7F_J do Eu^{3+} puderam ser realizadas. Além disso, foi possível prever fatores de carga de interação lantanídeo-primeiro vizinho (Ln-PV), o recobrimento máximo das funções de onda dos íons interagentes e estrutura dos níveis de energia 7F_J do Eu^{3+} . Foram estabelecidos limites fisicamente aceitáveis para os fatores de carga e para o recobrimento máximo das funções de onda dos íons interagentes. Os compostos estudados possuem alta simetria e apresentam uma primeira vizinhança composta por íons de oxigênio, flúor ou cloro. A utilização das soluções dos determinantes seculares das matrizes energéticas serviram como um excelente aporte teórico para o desenvolvimento do método, o qual é aplicado tendo por base o modelo de recobrimento simples (SOM). Isto permitiu a descrição da interação do campo cristalino por um método não paramétrico e de simples aplicação. Além disso, foi realizada a previsão do fator de recobrimento das funções de onda dos íons interagentes, carga efetiva total de ligação do Eu^{3+} , e as relações e tendências da interação do campo cristalino com a espécie química dos PV, e o tipo de Ln que compõe a matriz hospedeira principal. Por fim, foi possível tornar o MENN um método mais teórico através da utilização de dados teóricos. Os resultados obtidos serviram para confirmar a eficiência e precisão do MENN na descrição da interação do campo cristalino em sistemas contendo íons lantanídeos trivalentes.

Palavras chave: Lantanídeos trivalentes, campo cristalino, carga de interação, método dos primeiros vizinhos equivalentes.

Abstract

A new approach to describe the crystal field interaction in compounds that contains trivalent lanthanide ions is presented. It is considered the electrostatic balance of the optically active site, the effective charge of the central ion and the sign of crystal field parameters (CCP) as determinant factors in the crystal field interaction. The method of the first equivalent neighbours (MENN) was reformulated, and improvements in predicting the CCP and energy levels 7F_J of Eu^{3+} could be realized. Moreover, it was possible to predict the lanthanide-nearest neighbour interaction of load factors (Ln-NN), the maximum coverage of the wave functions of the interacting ions and energy levels structure of the 7F_J of Eu^{3+} . The physically acceptable limits are designed to load factors and the maximum overlap of the wave functions of the interacting ions. The compounds studied have high symmetry and exhibit a first neighbourhood consisting of oxygen ions, fluorine or chlorine. The use of secular determinants solutions of the energy matrices served as an excellent theoretical framework for the development of the method, which is applied based on the simple overlap model (SOM). This allowed the description of the interaction of the crystalline field by a nonparametric method and simple application. In addition, it was predicted the wave functions overlap factor of the interacting ions, the total effective bonding charge of Eu^{3+} , and the relationships and trends of the crystal field interaction with the chemical species of the NN and the type of Ln that makes up the main host matrix. Finally, it was possible to remodulate the MENN at a more theoretical method by using theoretical data. The results served to confirm the efficiency and accuracy of MENN in describing the interaction of the crystal field on systems containing trivalent lanthanide ions.

Key-words: Trivalent lanthanides, Crystal field, interaction charge, method of equivalent nearest neighbours.

Sumário

| | | |
|------------|---|-------------|
| | Sumário | i |
| | Lista de ilustrações | iii |
| | Lista de tabelas | v |
| | Lista de abreviaturas e siglas | vii |
| | Lista de Símbolos | viii |
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 | Estrutura organizacional do trabalho | 1 |
| 1.2 | Motivação | 1 |
| 1.3 | Sobre o estado da arte | 3 |
| 1.4 | Lantanídeos | 6 |
| 2 | OBJETIVOS | 13 |
| 2.1 | Objetivo Geral | 13 |
| 2.2 | Objetivos Específicos | 13 |
| 3 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 14 |
| 3.1 | Aproximação do campo central | 14 |
| 3.2 | O campo cristalino | 16 |
| 3.3 | Simetria e o campo cristalino | 22 |
| 3.4 | Modelos e métodos | 24 |
| 4 | METODOLOGIA | 31 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 33 |
| 5.1 | Compostos estudados | 33 |
| 5.2 | Aprimoramentos do MENN | 43 |
| 5.3 | Aplicações do MENN | 54 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 6 | CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | 79 |
| 6.1 | Conclusões | 79 |
| 6.2 | Perspectivas | 81 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 83 |
| 7 | ARTIGOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS | 89 |
| | APÊNDICE A – ALGORÍTIMO SÍMBOLO $3-j$ | 95 |
| | ANEXO A – ESPECTROS DE EMISSÃO | 100 |
| | ANEXO B – RELAÇÕES DE SIMETRIA | 101 |

Lista de ilustrações

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Árvore genealógica dos terras raras [56]. | 7 |
| Figura 2 – Abundância relativa dos elementos químicos na natureza com destaque para os terras raras [61]. | 8 |
| Figura 3 – Distribuição radial da carga em função de r para os orbitais $4f$, $5s$ e $5p$ para a configuração $4f^6$ do Eu^{3+} [64]. | 10 |
| Figura 4 – Raios atômicos e iônicos para toda a série dos lantanídeos [52,64]. | 11 |
| Figura 5 – Distribuição percentual da aplicação dos terras raras nas mais diversas áreas [67]. | 12 |
| Figura 6 – Representação esquemática da magnitude do desdobramento do campo cristalino. H_0 interação do íon livre, H_C interação Coulombiana, H_{SO} interação spin-órbita, e H_{CC} interação do campo cristalino [7]. | 18 |
| Figura 7 – Ilustração da interação Ln-PV considerando o PCEM. | 26 |
| Figura 8 – Ilustração da interação Ln-PV considerando o SOM. | 28 |
| Figura 9 – Posição $\frac{R_j}{2\beta}$ da carga efetiva de ligação. | 29 |
| Figura 10 – Estrutura atômica do sítio luminescente do EuBTFA [94]. | 34 |
| Figura 11 – Estrutura atômica do sítio luminescente do EuCl_3 [84]. | 35 |
| Figura 12 – Estrutura atômica do sítio luminescente do LiYF_4 [90]. | 36 |
| Figura 13 – Estrutura atômica do sítio luminescente dos compostos da série TRXO_4 | 39 |
| Figura 14 – Estrutura atômica do sítio luminescente do YNbO_4 [86]. | 39 |
| Figura 15 – Diferença radial entre Eu e Eu^{3+} | 51 |
| Figura 16 – Relação entre ρ_0 e R_m | 58 |
| Figura 17 – Fatores de carga obtidos para a série $\text{TRXO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e o LiYF_4 | 59 |
| Figura 18 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada (vermelho) e fenomenológica (azul) para o LiYF_4 | 61 |
| Figura 19 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada (vermelho) e fenomenológica (azul) para o YPO_4 | 62 |
| Figura 20 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada (vermelho) e fenomenológica (azul) para o LuPO_4 | 62 |
| Figura 21 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada (vermelho) e fenomenológica (azul) para o GdAsO_4 | 63 |

| | |
|---|-----|
| Figura 22 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada (vermelho) e fenomenológica (azul) para o YAsO_4 | 63 |
| Figura 23 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada (vermelho) e fenomenológica (azul) para o LuAsO_4 | 64 |
| Figura 24 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada (vermelho) e fenomenológica (azul) para o GdVO_4 | 64 |
| Figura 25 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada (vermelho) e fenomenológica (azul) para o YVO_4 | 65 |
| Figura 26 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada (vermelho) e fenomenológica (azul) para o LuVO_4 | 65 |
| Figura 27 – Gráfico superficial de g_j vs ρ_0 para o d.m.q. do YVO_4 | 70 |
| Figura 28 – Gráfico superficial de g_j vs ρ_0 para o d.m.q. do LiYF_4 | 71 |
| Figura 29 – Gráfico superficial de g_j vs ρ_0 para o d.m.q. do EuCl_3 | 71 |
| Figura 30 – Dependência do d.m.q. com g_1 para o YVO_4 | 73 |
| Figura 31 – Dependência do d.m.q. com g_1 para o LiYF_4 | 74 |
| Figura 32 – Dependência do d.m.q. com g_1 para o EuCl_3 | 74 |
| Figura 33 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada reproduzindo o DMQF (vermelho) e fenomenológica (azul) para o YVO_4 | 77 |
| Figura 34 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada reproduzindo o DMQF (vermelho) e fenomenológica (azul) para o LiYF_4 | 78 |
| Figura 35 – Espectro de emissão do EuBTFA [94]. | 100 |
| Figura 36 – Espectro de emissão do YNbO_4 [93]. | 100 |
| Figura 37 – Relação entre a possível simetria do sitio opticamente ativo e o número de picos de emissão referentes às transições $0 - j$ para o Eu^{3+} [78]. | 101 |

Lista de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Símbolo, número atômico, distribuição eletrônica dos átomos e dos íons trivalentes, e estado fundamental dos íons trivalentes para os lantanídeos [7, 8, 52]. | 9 |
| Tabela 2 – Produção (Estimada) para os anos de 2013-2015 e reserva de terras raras no mundo [65, 66]. Os valores são dados em toneladas métricas. NA = Não Avaliado/Disponível. — = 0 | 12 |
| Tabela 3 – Coordenadas esféricas do EuBTFA [44, 94]. | 34 |
| Tabela 4 – Coordenadas esféricas do EuCl ₃ [84]. | 35 |
| Tabela 5 – Valores nos níveis de energia experimentais (em cm^{-1}) do EuCl ₃ [88]. | 35 |
| Tabela 6 – Parâmetros de campo cristalino experimentais do EuCl ₃ [30]. | 36 |
| Tabela 7 – Coordenadas esféricas do LiYF ₄ [90]. | 36 |
| Tabela 8 – Valores dos níveis de energia experimentais (em cm^{-1}) do LiYF ₄ considerando uma simetria S_4 | 37 |
| Tabela 9 – Parâmetros de campo cristalino experimentais do LiYF ₄ considerando uma simetria S_4 | 39 |
| Tabela 10 – Coordenadas esféricas dos cristais da série TRXO ₄ [16, 86]. | 40 |
| Tabela 11 – Valores dos níveis de energia experimentais (em cm^{-1}) dos elementos da série TRXO ₄ | 41 |
| Tabela 12 – Parâmetros de campo cristalino experimentais (em cm^{-1}) dos elementos da série TRXO ₄ [16]. | 42 |
| Tabela 13 – Valores de R_T e g_{Eu} para os diferentes números de coordenação do európio e dos primeiros vizinhos. | 52 |
| Tabela 14 – Recobrimento máximo(ρ_0), da distância média experimental Eu-PV (R_m), e da distância teórica Eu-PV (R_t) | 56 |
| Tabela 15 – Fatores de carga calculados (g_1 e g_2), a carga total calculada (g_{Eu_c}) e carga total prevista de acordo com o BLIM (g_{Eu_t}). | 56 |
| Tabela 16 – Desdobramentos energéticos calculados e experimentais dos níveis 7F_J ($J = 1, 2, 3$ e 4) e as respectivas razões com os valores experimentais ($R\Delta E_J$) para o YNbO ₄ [92]. | 57 |
| Tabela 17 – Parâmetros de campo cristalino (B_q^k) previstos para o YNbO ₄ | 57 |

| | |
|--|----|
| Tabela 18 – Parâmetros de campo cristalino (B_q^k) calculados e fenomenológicos em cm^{-1} , e suas respectivas razões com os valores experimentais (RB_q^k) [16, 89]. | 60 |
| Tabela 19 – Desdobramentos energéticos calculados, fenomenológicos e experimentais dos níveis 7F_J ($J = 1, 2, 3$ e 4) e as respectivas razões com os valores experimentais ($R\Delta E_J$) [16, 89]. | 66 |
| Tabela 20 – Autovalores energéticos previstos para o 7F_1 e para o 7F_2 em cm^{-1} | 69 |
| Tabela 21 – Valores de g_1 , g_2 , ρ_0 , d.m.q., Prec%, g_1/g_2 , e R_1/R_2 para todos os compostos. Valores em negrito correspondem ao par ordenado que melhor reproduz os DMQF. | 73 |
| Tabela 22 – PCC fenomenológicos e previstos para todos os compostos. Valores em negrito correspondem ao par ordenado que melhor reproduz os DMQF. | 75 |

Lista de abreviaturas e siglas

| | |
|---------|---|
| BLIM | Modelo de Aprimoramento Batista-Longo |
| d.m.q. | Desvio Médio Quadrático |
| DMQF | Desvio Médio Quadrático Fenomenológico |
| IC | Íon Central |
| Ln | Lantanídeo |
| MENN | Método do Primeiros Vizinhos Equivalentes |
| PCC | Parâmetros de Campo Cristalino |
| PCC_f | Parâmetros de Campo Cristalino Fenomenológico |
| PCEM | Método Eletrostático de Cargas Pontuais |
| PV | Primeiro Vizinho |
| SOM | Método do Recobrimento Simples |
| TR | Terras Raras |

Lista de símbolos

| | |
|--------------|--|
| g_{Eu} | Carga total de interação do íon Eu^{3+} |
| ΔE_j | Desdobramento energético do nível J |
| $U J^{(k)}$ | Elemento de matriz duplamente reduzido |
| g_j | Fator de carga de interação do j -ésimo PV |
| ρ_0 | Integral de recobrimento máximo |
| B_q^k | Parâmetros de Campo Cristalino |
| $R\Delta E$ | Razão entre o ΔE_j calculado e o experimental |
| 7F_J | Termo espectroscópico do nível de energia (${}^{2S+1}L_J$) |

Canto para a minha morte - Raul Seixas

*Eu sei que determinada rua que eu já passei
Não tornará a ouvir o som dos meus passos.
Tem uma revista que eu guardo há muitos anos
E que nunca mais eu vou abrir.
Cada vez que eu me despeço de uma pessoa
Pode ser que essa pessoa esteja me vendo pela última vez.
A morte, surda, caminha ao meu lado
E eu não sei em que esquina ela vai me beijar.*

*Com que rosto ela virá?
Será que ela vai deixar eu acabar o que eu tenho que fazer?
Ou será que ela vai me pegar no meio do copo de uísque?
Na música que eu deixei para compor amanhã?
Será que ela vai esperar eu apagar o cigarro no cinzeiro?
Virá antes de eu encontrar a mulher, a mulher que me foi destinada,
E que está em algum lugar me esperando
Embora eu ainda não a conheça?*

*Qual será a forma da minha morte?
Uma das tantas coisas que eu não escolhi na vida.
Existem tantas... Um acidente de carro.
O coração que se recusa abater no próximo minuto,
A anestesia mal aplicada,
A vida mal vivida, a ferida mal curada, a dor já envelhecida
O câncer já espalhado e ainda escondido, ou até, quem sabe,
Um escorregão idiota, num dia de sol, a cabeça no meio-fio...*

*Oh morte, tu que és tão forte,
Que matas o gato, o rato e o homem.
Vista-se com a tua mais bela roupa quando vieres me buscar
Que meu corpo seja cremado e que minhas cinzas alimentem a erva
E que a erva alimente outro homem como eu
Porque eu continuarei neste homem,
Nos meus filhos, na palavra rude
Que eu disse para alguém que não gostava
E até no uísque que eu não terminei de beber aquela noite...*

*Vou te encontrar vestida de cetim,
Pois em qualquer lugar esperas só por mim
E no teu beijo provar o gosto estranho que eu quero e não desejo, mas tenho que encontrar
Vem, mas demore a chegar.
Eu te detesto e amo morte, morte, morte
Que talvez seja o segredo desta vida
Morte, morte, morte que talvez seja o segredo desta vida*

1 Introdução

1.1 Estrutura organizacional do trabalho

Este trabalho está subdividido em sete capítulos distribuídos da seguinte maneira: Capítulo 1 - estrutura organizacional, no qual será apresentada uma breve introdução a respeito da motivação do estudo e o estado da arte, contendo uma sucinta citação cronológica dos trabalhos teóricos desenvolvidos abordando a teoria do campo cristalino aplicada aos lantanídeos; Capítulo 2 - objetivo geral e objetivos específicos; Capítulo 3 - levantamento histórico e conceitual a respeito dos lantanídeos, bem como apresentação de sua importância para o meio científico-tecnológico. Além disso, é apresentada toda a fundamentação teórica, bem como os modelos e o método utilizados; Capítulo 4 - descrição da metodologia adotada; Capítulo 5 - apresentação e discussão das previsões obtidas; Capítulo 6 - conclusões; e Capítulo 7 - perspectivas. Após o capítulo 7 encontram-se dispostas as referências bibliográficas, artigos publicados e submetidos, apêndices e anexos.

1.2 Motivação

Nos últimos 40 anos o interesse econômico e científico por materiais contendo íons terras raras aumentou significativamente. A vasta área de aplicação destes materiais acrescida do rápido avanço tecnológico serviram de alavanca no que se diz respeito ao crescente número de publicações científicas e dispositivos óptico-eletrônicos envolvendo estes elementos. Este crescente interesse pode ser facilmente notado através de buscas simples, realizadas em domínios internacionais que gerenciam artigos científicos (SCOPUS, WEB OF SCIENCE, SCIELO etc), pelo termo "rare earths". Filtrando os resultados em intervalos de tempo de 20 anos, é possível notar que basicamente toda a produção científica a respeito desses elementos foi desenvolvida nos últimos 40 anos e que cerca de 68,0% da produção científica foi publicada nos últimos 16 anos. Isso mostra o crescente interesse no meio científico por materiais contendo íons terras raras.

Por outro lado, há um seguimento de pesquisa referente à descrição da interação dos íons terras raras com a matriz na qual ele está inserido. Atualmente, o modelo teórico mais adequado para descrever tal interação é o modelo do campo cristalino. Ao realizar uma busca pelo termo "crystal field" nos mesmos domínios supracitados, é possível notar que há um grande número de publicações

acerca do tema, da ordem de 25% das publicações que carregam o termo "rare earths". Isso mostra que de fato há uma preocupação em se compreender como os íons interagem com o ambiente químico ao seu redor. Todavia, refazendo a busca utilizando o termo "crystal field parameters", nota-se uma redução de 10 vezes no número de publicações. Estes resultados refletem a ideia de que há um crescente interesse nos elementos terras raras nos últimos anos. Porém, há uma lacuna a ser preenchida no que se diz respeito aos parâmetros de campo cristalino, os quais são utilizados na descrição e previsão das propriedades fotoluminescentes desses materiais [1].

Embora os trabalhos disponíveis na literatura, envolvendo os parâmetros de campo cristalino (PCC), prevejam com uma alta precisão a estrutura dos níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}), da ordem de 10 cm^{-1} , estes deixam a desejar no âmbito da previsão de níveis de energia não observados ou em regiões pouco exploradas. Além disso, em muitos trabalhos não há uma correlação física com outros fatores, e os PCC não apresentam uma tendência fisicamente justificável para uma determinada série de matrizes ou no decorrer da série dos lantanídeos [1].

Vale também ressaltar que o número de parâmetros utilizados por alguns modelos é extremamente grande, o que gera uma certa dificuldade na análise dos resultados obtidos. Isso faz com que sejam empregados métodos para a redução dos números de parâmetros, não apresentando, na maioria das vezes, uma justificativa física razoável [1]. Frise-se que, embora o número de informações obtidas através de observações experimentais tenha aumentado, algumas limitações nos atuais modelos teóricos impedem que uma completa ou quase ideal descrição dos fenômenos luminescentes seja apresentada. Por fim, é importante mencionar que o modelo utilizado nesse trabalho, para a descrição da interação do campo cristalino em sistemas contendo íons Ln^{3+} , é um modelo não paramétrico.

Uma descrição mais qualitativa da interação de campo cristalino em sistemas contendo íons Ln^{3+} , em conjunto com toda a série de justificativas e fatos supracitados serviram como base motivacional para o desenvolvimento deste trabalho. Além disso, é fato que, não existe, na literatura, relatos de um método que, aplicado a um modelo não paramétrico, melhore as previsões obtidas para a interação do campo cristalino em sistemas lantanídeos e que preveja, além dos parâmetros de campo cristalino (PCC) e desdobramento dos níveis de energia (ΔE_J), as cargas de interação entre o íon Ln^{3+} e seus ligantes, para que seja possível aprimorar as funções de onda que descrevem o comportamento dos elétrons $4f$ dos íons Ln^{3+} .

1.3 Sobre o estado da arte

O desenvolvimento de estudos relacionados às propriedades espectroscópicas dos lantanídeos tem por data o início do século XX, e é compreensível afirmar que estes estudos iniciais eram bastante restritos e limitados até meados de 1930 devido a falta de uma base teórica suficientemente capaz de atribuir uma descrição teórica ao comportamento espectroscópico observado nos espectros dos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}).

Somente com o desenvolvimento da mecânica quântica e após a introdução da teoria do campo cristalino por *Bethe* em 1929 [2], foi possível obter um significativo avanço nesta área. Por anos os avanços no desenvolvimento de novas teorias e modelos, aptos a fornecerem uma explicação plausível para os comportamentos observados experimentalmente, permaneceram sem muitas novidades devido à necessidade de materiais com um maior grau de pureza e de uma álgebra mais elaborada, que auxiliasse no desenvolvimento dos cálculos descritivos da interação do Ln^{3+} com o meio no qual está inserido.

Somente com o desenvolvimento da álgebra de *Racah* [3–6] em 1942 e com a obtenção de materiais mais puros, foi possível a elaboração de uma base teórica e um formalismo matemático mais simplificado. Dessa forma, a descrição teórica das propriedades espectroscópicas observadas para os Ln^{3+} teve um significativo avanço [7, 8]. Com a obtenção de materiais com alto grau de pureza, os estudos relacionados ao comportamento espectroscópico dos lantanídeos puderam ser realizados gerando dados cada vez mais precisos. Logo, o desenvolvimento de novos modelos teóricos que descrevessem a interação do Ln^{3+} inserido nas mais diversas matrizes hospedeiras se fez possível.

De posse de uma base teórica e um formalismo matemático ideais e de resultados experimentais mais detalhados, trabalhos teóricos envolvendo a interação de campo cristalino em sistemas contendo íons lantanídeos, tais como a teoria de *Judd-Ofelt* para intensidades espectroscópicas em cristais contendo íons TR [9, 10], puderam ser desenvolvidas. Como consequência foram criados vários modelos que tinham como objetivo a descrição da interação do íon Ln com o meio químico ao qual pertence [11–15]. Sendo muita das vezes comparados estes modelos a fim de determinar qual deles melhor descreve a interação do campo cristalino em sistemas cristalinos [16]. Em complementação também foi estudada a influência da covalência do desdobramento do campo ligante em TR [17] e algumas propriedades eletrônicas dos íons TR através do estudo Dirac-Fock [18].

Posteriormente, houve o desenvolvimento de um modelo não paramétrico, o Simple Overlap Model (SOM) [19, 20] e a elaboração dos parâmetros de força do campo cristalino (N_v) [21], os quais agiram como parâmetros facilitadores na forma de quantificar a intensidade da interação do campo cristalino. Com isso foi possível a elaboração de um estudo a respeito das intensidades teóricas de transições $4f - 4f$ entre os níveis stark do íon Eu^{3+} em cristais [22] e da influência da segunda vizinhança nos efeitos de campo cristalino em compostos contendo terras raras [23]. Em paralelo, houve a idealização dos parâmetros de campo cristalinos correlacionados [24], os quais não possuíam um significado plausível dentro do cenário físico.

Avançando no desenvolvimento intelectual é possível citar o estudo sobre a correlação entre o desdobramento do campo cristalino e a simetria do sítio luminescente em materiais contendo íons TR, bem como a correlação dos parâmetros de força de campo cristalino e o desdobramento máximo do multipletto 7F_1 em óxidos contendo Eu^{3+} , e a evolução dos PCC em cristais $(\text{Ln}^{3+})\text{OF}$ [25–27]. Posteriormente foi realizado um estudo que correlaciona o desdobramento do campo cristalino e autovalores da matriz energética com a simetria do sítio luminescente e compara os vários modelos teóricos, que descrevem o campo cristalino, existentes na literatura [28]. Não destoante, também foram analisadas as propriedades das ligações químicas dos íons terras raras em cristais [29].

A realização de um estudo comparativo entre os PCC fenomenológicos e os experimentais e a relação entre os PCC e a estrutura do cristal [30], permitiu que a aplicação do SOM em compostos de coordenação fosse feita, com o objetivo de determinar os fatores de carga e sua correlação com a distância Ln-PV [31]. Foi então determinada a relação algébrica que descreve a dependência radial da carga efetiva do európio para complexos, bem como o foi desenvolvido o estudo correlacionando a escala de covalência ao tipo de composto lantanídeo, estudo correlacionando o tipo de ligante ao valor do fator de carga [32, 33];

Avançando na compreensão da interação de campo cristalino em compostos que contivessem íons TR diferentes do Eu^{3+} , foi analisada a contribuição de polarização do ânion em compostos contendo Ce^{3+} [34], e buscando uma tendência ou padrão de comportamento, estudou-se o comportamento do desdobramento do nível 7F_1 em uma série de matrizes oxidas dopadas com Eu^{3+} . Com isso, foi possível a proposta de um método de aplicação do SOM, o MENN [35, 36], levando em consideração premissas básicas não adotadas pelo modelo. O estudo correlacionando fatores de carga, simetria e equilíbrio eletrostático em compostos de európio, serviu para concretizar e validar

ainda mais o MENN [37].

Embora já consolidados, alguns dados a respeito dos parâmetros de campo cristalino disponíveis na literatura foram reanalisados, e foi possível a identificação de algumas falhas bastante cruciais na determinação desses parâmetros, principalmente no que diz respeito à incerteza dos parâmetros fenomenológicos [1]. Além disso, foram elaboradas análises de parâmetros de campo cristalino para íons Pr^{3+} e Nd^{3+} em óxidos de Telúrio e para íons RE^{3+} em cristais simples utilizando uma abordagem combinada com os parâmetros de campo cristalino para baixas simetrias [38,39].

É de fundamental importância a menção à descrição da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ com a invariância do campo cristalino e a polarizabilidade do íon Eu^{3+} . Bem como a análise da covalência em complexos com elementos f, a análise da distribuição radial das funções de onda dos orbitais $4f$ e $5d$ do Ce^{3+} e $2p$ do F^- , e o desenvolvimento de um método para o cálculo dos parâmetros de campo cristalino através da aplicação das funções de Wannier [40–43].

Os estudos mais recentes relatam uma descrição alternativa para a interação entre o íon Eu^{3+} e seus primeiros vizinhos, analisando a dependência da posição do nível energético J com o campo cristalino [44,45]. Em complemento, introduzem uma rotina computacional para a obtenção das soluções analíticas dos determinantes seculares das matrizes energéticas dos níveis $4f^N$ dos íons Eu^{3+} [46], e discutem sobre o desvio nos níveis de energia $4f^N$ em materiais contendo Ln^{3+} devido a interação de van der Waals e a determinação da estrutura local do íon Eu^{3+} em cristais óxidos e fluoretos [47,48].

Dando continuidade aos trabalhos desenvolvidos ao longo de todos estes anos, as soluções analíticas para o determinante secular das matrizes energéticas dos níveis $^7F_{3,4}$, foram calculadas bem como a carga total de interação do íon Eu^{3+} em sistemas cristalinos. Além disso, neste trabalho um método capaz de otimizar a previsão de parâmetros de campo cristalino foi proposto, respeitando as condições básicas de equilíbrio eletrostático e de simetria necessárias para a estabilidade do íon opticamente ativo.

Deste modo, de posse destas informações, torna-se possível a previsão dos mais diversos comportamentos espectroscópicos gerados por um determinado composto, evitando assim a necessidade de preparar diferentes materiais para obter um comportamento em especial. Com isso, buscase reduzir a distância entre a fundamentação teórica e a experimental, proporcionando a unificação destas tão importantes áreas da ciência.

1.4 Lantanídeos

1.4.1 Descoberta

Segundo a IUPAC [49], lantanídeos (Ln) é a nomenclatura atribuída aos elementos químicos da tabela periódica situados no sexto período da família 3B, cujo número atômico (Z) varia do 58 ao 71. Esta nomenclatura é oriunda do elemento químico lantânio ($Z = 57$), uma vez que os elementos químicos que o sucedem possuem características físico-químicas bastante semelhantes às dele [8, 50–52]. A descoberta dos lantanídeos é relativamente recente, se comparada com a de outros elementos como Fe, Au, Ag. Além disso, trata-se de um relato histórico bastante controverso e polêmico, uma vez que não se existe um consenso por parte dos autores a respeito de quem foi o precursor da descoberta desses elementos.

Alguns autores atribuem esta façanha ao mineralogista suíço A. F. Cronstedt, com a descoberta do Cério em 1751. Entretanto, há quem defenda que a descoberta dos lantanídeos deu-se início com Carl Axel Arrhenius, em 1787, com a descoberta da iterbita, em uma pequena vila, Ytterby, próximo a Estocolmo [53–56]. Há ainda na literatura, informações que remetem o início do estudo e descoberta dos lantanídeos ao Johann Gadolin, que em 1794 obteve um mineral escuro posteriormente conhecido como gadolinita [52]. O fato é que tanto o cério quanto o itérbio foram os elementos precursores para a descoberta de toda série [53, 54]. A Figura 1. ilustra a sequência cronológica da descoberta dos lantanídeos de acordo com Szabadvary.

Embora a série dos lantanídeos seja composta por apenas 14 elementos foi necessário um intervalo de 160 anos para que todos fossem devidamente identificados. O último elemento da série a ser descoberto foi o elemento radioativo promécio em 1947, pouco depois do fim da segunda grande guerra. A extensa janela de tempo para a descoberta de todos os elementos da série foi oriunda da enorme semelhança entre os elementos e os não muito eficazes métodos de extração existentes na época [7, 51, 52, 55].

Os lantanídeos também são bastante conhecidos pelo termo *terras raras* (TR). Os elementos da série, juntamente com o escândio ($Z = 21$) e o ítrio ($Z = 39$), são assim chamados [7, 49–52, 55, 57]. Esta nomenclatura transmite uma ideia de que estes elementos são não metais e raros. Entretanto, tal conotação é utilizada somente do ponto de vista histórico. A explicação para a origem deste equivocado termo está fundamentada na época da descoberta dos primeiros *terras raras*. Esses

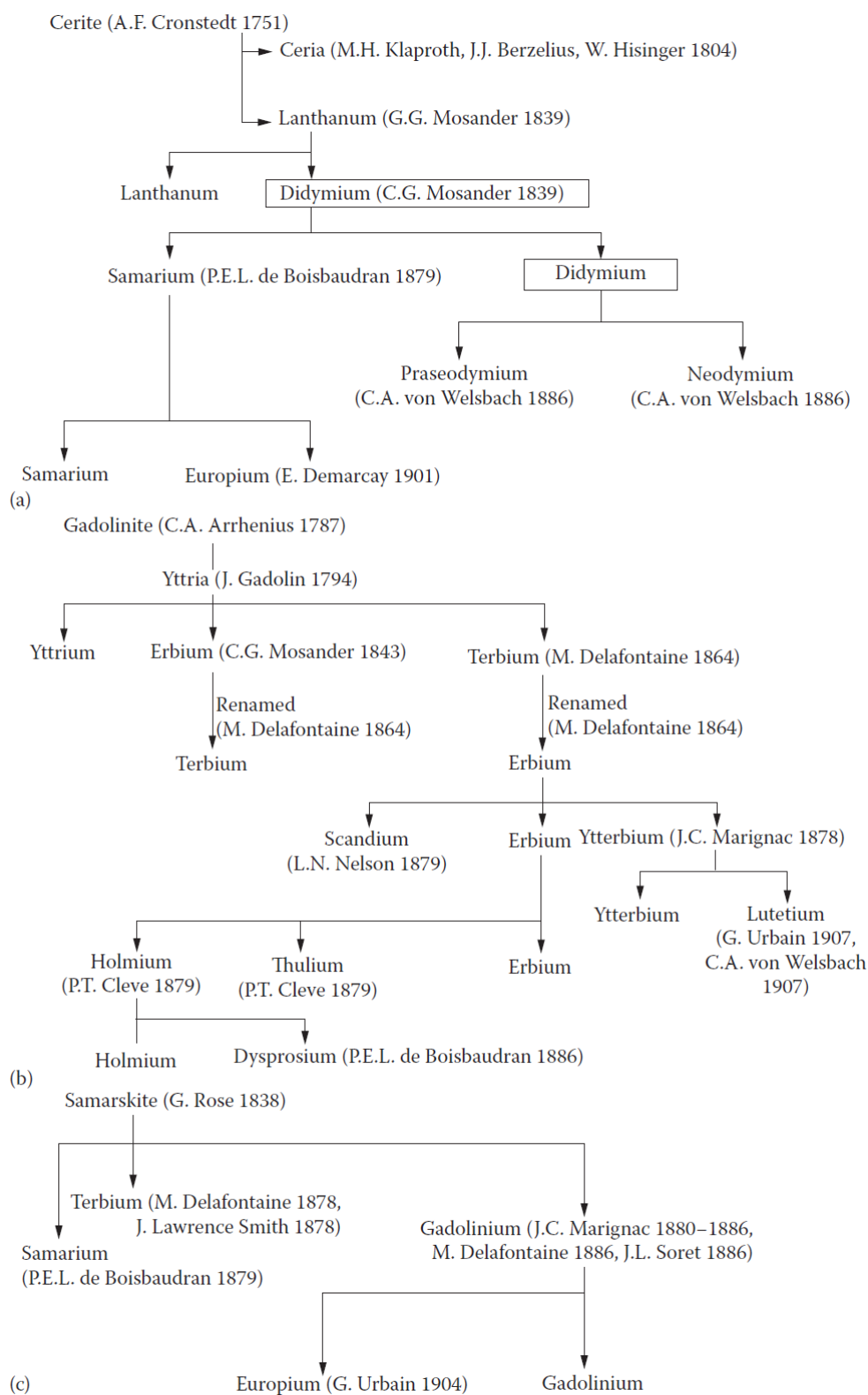


Figura 1 – Árvore genealógica dos terras raras [56].

elementos eram extraídos na forma de seus óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras, de areias monazíticas ricas em metais pesados, isso deu origem ao termo *terra*. Por outro lado, a grande semelhança química e física destes elementos contribuiu para que a extração, na forma pura desses elementos, fosse algo bastante trabalhoso e muito pouco eficiente, originando o termo *raras* [8, 28, 51, 52, 55].

Com o domínio de técnicas mais avançadas de extração e métodos cada vez mais eficientes de separação, os lantanídeos, passaram a ocupar uma posição de destaque, tanto na economia global quanto no setor técnico-científico industrial [28, 56, 58–60]. Além disso, com o auxílio de novas técnicas de mapeamento de recursos minerais foi possível tomar conhecimento de que os lantanídeos são bastante abundantes na natureza, sendo alguns até mais abundantes que a prata (Ag), o ouro (Au) e a platina (Pt), por exemplo, Figura 2 [28, 52, 55, 56, 61].

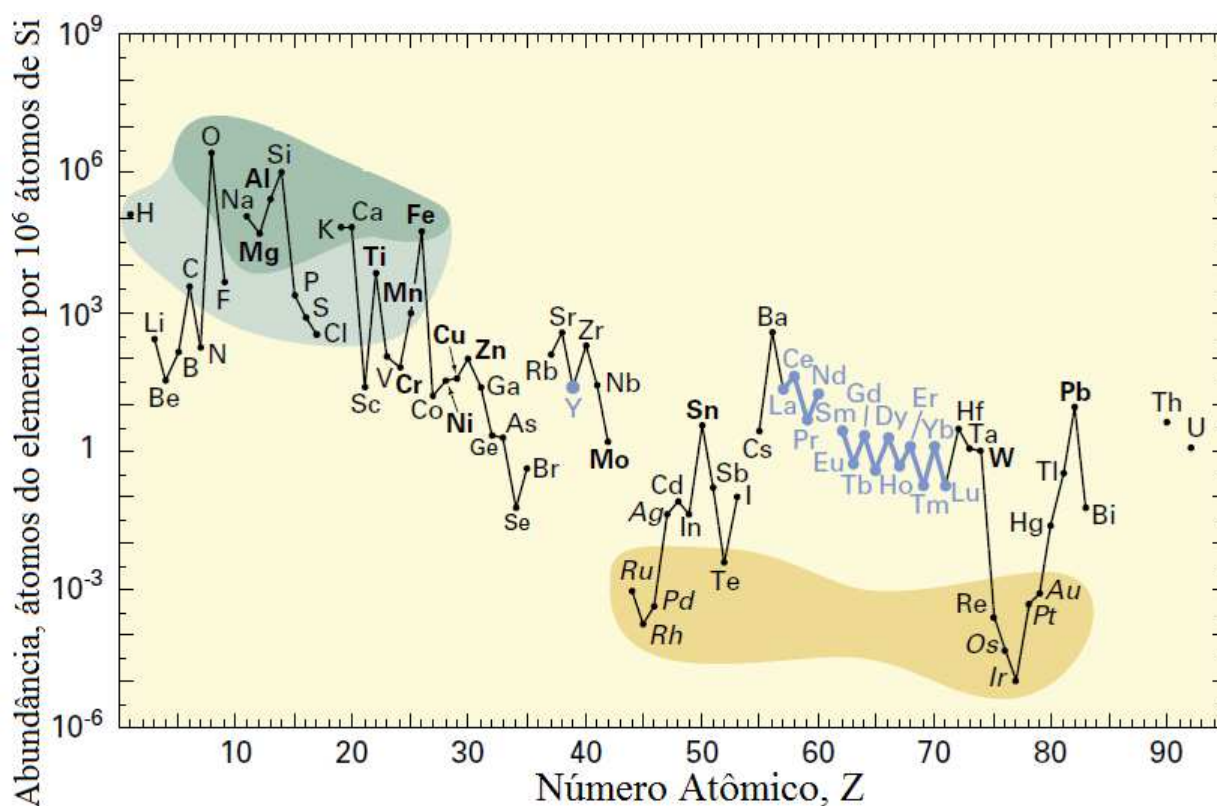


Figura 2 – Abundância relativa dos elementos químicos na natureza com destaque para os terras raras [61].

1.4.2 Propriedades

Dentre as características físico-químicas mais particulares dos lantanídeos podemos citar o preenchimento do orbital $4f$. O qual para os átomos em seu estado fundamental segue uma sequência de preenchimento não gradual, devido aos efeitos energéticos de orbital vazio / semi-preenchido / totalmente preenchido, Tabela 1. Entretanto, é possível observar que para os lantanídeos em seu estado iônico mais estável, trivalente, há um preenchimento gradual do orbital $4f$, Tabela 1 [7, 8, 50, 52, 62, 63].

Esse orbital, por sua vez, é blindado eletronicamente por outros orbitais totalmente preenchidos. Os orbitais $5s$ e $5p$, Figura 3, atuam como um cordão de isolamento sobre os elétrons opticamente ativos $4f$, e devido à essa blindagem eletrônica, peculiar dos lantanídeos, esses elementos são classificados como pertencentes a uma subdivisão dos elementos de transição, os elementos de transição interna [25]. Essa nomenclatura surge devido ao fato de que os elétrons responsáveis pelas transições ópticas estarem localizados dentro do "caroço" do íon.

No que se diz respeito ao raio iônico dos lantanídeos podemos afirmar que há uma redução do raio atômico ao longo da série à medida que o número atômico do elemento aumenta [8, 28, 52, 57]. Isso ocorre porque o aumento da carga nuclear efetiva faz com que seja gerada uma contração na nuvem eletrônica, diminuindo assim o raio atômico, a esse comportamento é dado o nome de

Tabela 1 – Símbolo, número atômico, distribuição eletrônica dos átomos e dos íons trivalentes, e estado fundamental dos íons trivalentes para os lantanídeos [7, 8, 52].

| Elemento | Abrev. | Z | Ln | Ln ³⁺ | Est. Fund. |
|-------------|--------|----|--|----------------------|--------------------------------|
| Lantânio | La | 57 | [Xe]5d ¹ 6s ² | [Xe]4f ⁰ | ¹ S ₀ |
| Cério | Ce | 58 | [Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ² | [Xe]4f ¹ | ² F _{5/2} |
| Praseodímio | Pr | 59 | [Xe]4f ³ 6s ² | [Xe]4f ² | ³ H ₄ |
| Neodímio | Nd | 60 | [Xe]4f ⁴ 6s ² | [Xe]4f ³ | ⁴ I _{9/2} |
| Promécio | Pm | 61 | [Xe]4f ⁵ 6s ² | [Xe]4f ⁴ | ⁵ I ₄ |
| Samário | Sm | 62 | [Xe]4f ⁶ 6s ² | [Xe]4f ⁵ | ⁶ H _{5/2} |
| Európio | Eu | 63 | [Xe]4f ⁷ 6s ² | [Xe]4f ⁶ | ⁷ F ₀ |
| Gadolínio | Gd | 64 | [Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ² | [Xe]4f ⁷ | ⁸ S _{7/2} |
| Térbio | Tb | 65 | [Xe]4f ⁹ 6s ² | [Xe]4f ⁸ | ⁷ F ₆ |
| Disprósio | Dy | 66 | [Xe]4f ¹⁰ 6s ² | [Xe]4f ⁹ | ⁶ H _{15/2} |
| Hólmio | Ho | 67 | [Xe]4f ¹¹ 6s ² | [Xe]4f ¹⁰ | ⁵ I ₈ |
| Érbio | Er | 68 | [Xe]4f ¹² 6s ² | [Xe]4f ¹¹ | ⁴ I _{15/2} |
| Túlio | Tm | 69 | [Xe]4f ¹³ 6s ² | [Xe]4f ¹² | ³ H ₆ |
| Ítérbio | Yb | 70 | [Xe]4f ¹⁴ 6s ² | [Xe]4f ¹³ | ² F _{7/2} |
| Lutécio | Lu | 71 | [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² | [Xe]4f ¹⁴ | ¹ S ₀ |

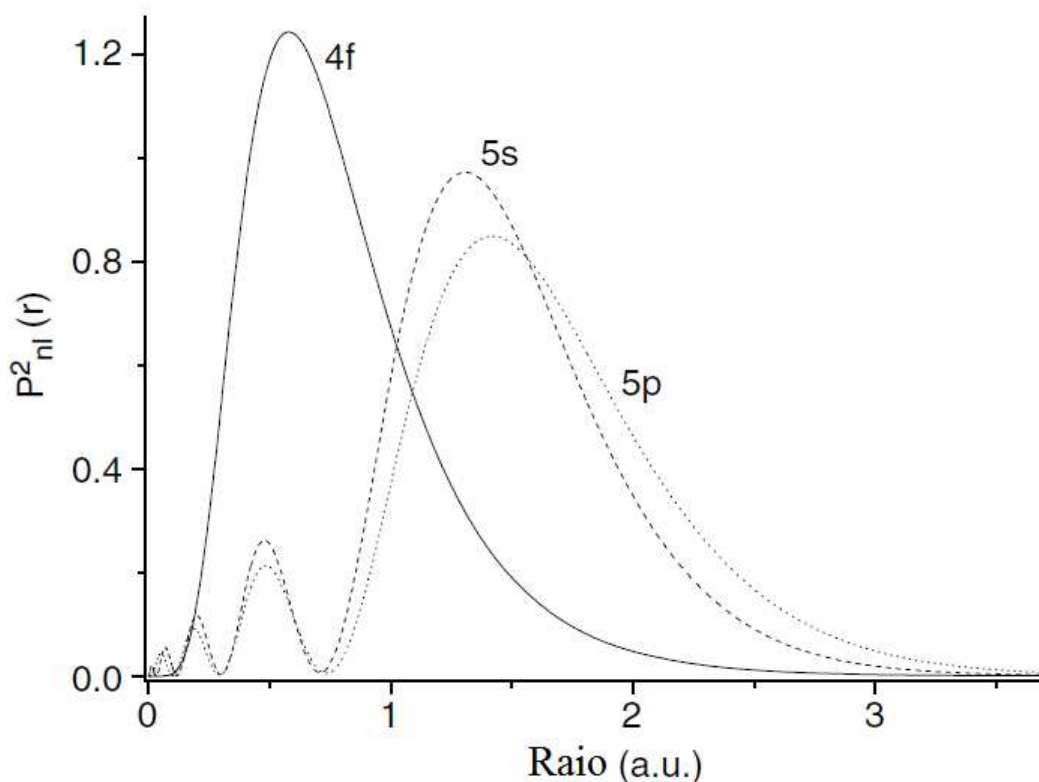


Figura 3 – Distribuição radial da carga em função de r para os orbitais $4f$, $5s$ e $5p$ para a configuração $4f^6$ do Eu^{3+} [64].

contração lantanídica. É importante ressaltar que o decaimento não é contínuo, como pode ser observado, há um aumento significativo nos raios atômicos do európio e do itérbio, Figura 4.

Até o presente momento não há uma evidência experimental que comprove e justifique a existência de tal comportamento. Todavia, coincidentemente esse comportamento é observado nos dois elementos que possuem o orbital $4f$ semi e totalmente preenchido, permitindo supor que haja uma correlação entre o preenchimento do orbital com o tamanho do raio iônico. É sabido que há uma estabilidade energética quando os orbitais estão vazios, semi ou totalmente preenchidos, e possivelmente essa estabilidade está sendo responsável por gerar um comportamento anômalo na tendência da contração lantanídica. Vale ressaltar também que tal comportamento anômalo não é observado para os íons trivalentes, os quais apresentam um decréscimo contínuo do raio iônico ao longo da série.

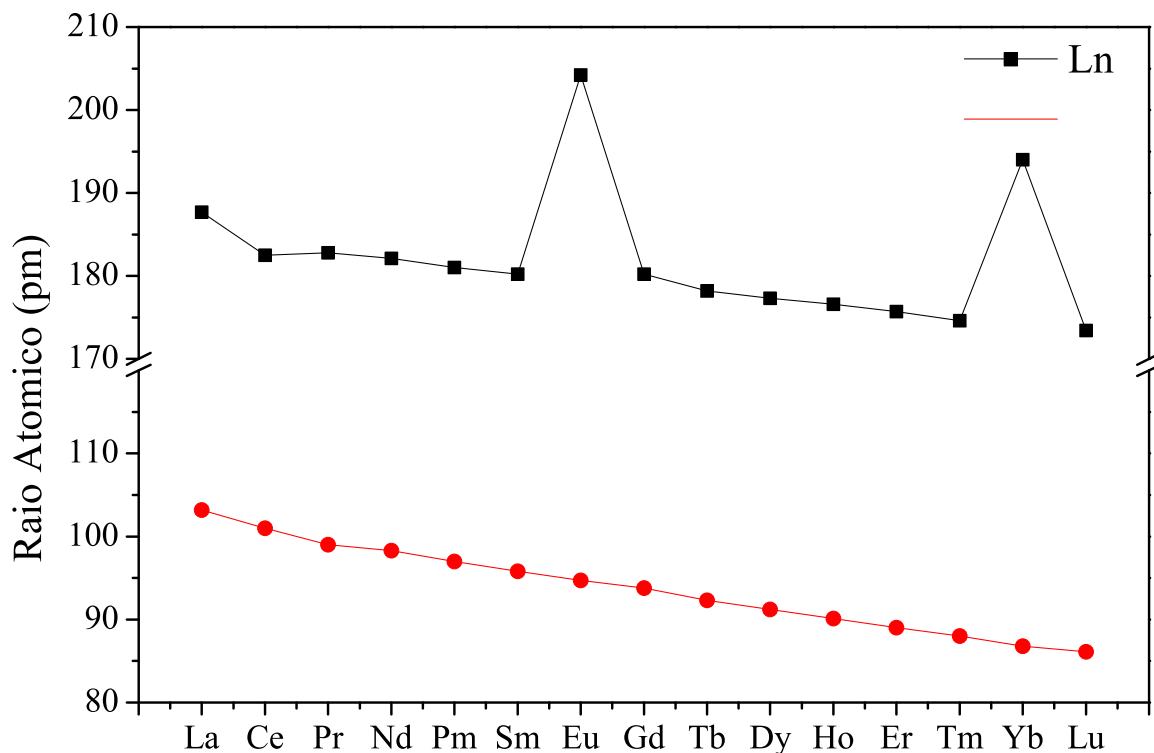


Figura 4 – Raios atômicos e iônicos para toda a série dos lantanídeos [52, 64].

1.4.3 Aplicações

É importante ressaltar que o Brasil, atualmente, ostenta uma importante posição comercial junto aos demais países produtores destes minerais, e é o detentor da segunda maior reserva mundial, 17%, perdendo apenas para a China, detentora de 37% das reservas minerais de todo o mundo, Tabela 2. Essa informação é relativamente nova, haja vista que até meados de 2010 a reserva era estimada em apenas 48000 toneladas [62], valor esse bastante inferior às 22000000 toneladas estimadas atualmente [65]. Além disso, o Brasil, que outrora foi maior exportador de monazita entre os séculos XIX e XX [62], reduziu drasticamente sua produção e extração de terras raras, chegando a cessar duas atividades explorativas nos últimos dois anos, Tabela 2 [56, 65, 66].

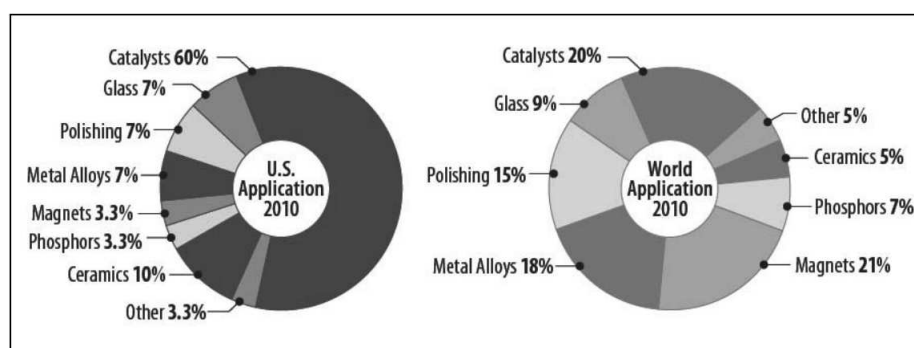
O crescente consumo doméstico global dos terras raras, tem sido estimulado pelos baixos preços e crescente disponibilidade de compostos contendo tais materiais. Além disso, há uma perspectiva de crescimento de 5% no consumo desses elementos até o ano de 2020. Outro fato bastante determinante para o crescimento desse consumo é a vasta gama de aplicação desses elementos. Essas, por sua vez, serão discutidas em uma seção a parte mais a frente. A enorme aplicabilidade des-

Tabela 2 – Produção (Estimada) para os anos de 2013-2015 e reserva de terras raras no mundo [65, 66]. Os valores são dados em toneladas métricas. NA = Não Avaliado/Disponível. — = 0

| País | 2013 | 2014 | 2015 | Reserva |
|---------------------|--------|--------|--------|---------------|
| Estados Unidos | 5500 | 5400 | 4100 | 1800000 |
| Austrália | 2000 | 8000 | 10000 | 3200000 |
| Brasil | 330 | — | — | 22000000 |
| China | 95000 | 105000 | 105000 | 55000000 |
| Índia | 2900 | NA | NA | 3100000 |
| Malásia | 180 | 240 | 200 | 30000 |
| Rússia | 2500 | 2500 | 2500 | Outros Países |
| Tailândia | 800 | 2100 | 2000 | NA |
| Outros Países | NA | NA | NA | 41000000 |
| Total (arredondado) | 110000 | 123000 | 124000 | 130000000 |

ses materiais faz também com que as grandes reservas mundiais sejam alvos de muitos debates políticos e socioeconômicos. Isso faz com que sejam criadas agências e programas governamentais de incentivo à pesquisa voltados especificamente para o desenvolvimento de novas tecnologias envolvendo a aplicação dos lantanídeos. O propósito dessas agências e programas é auxiliar no gerenciamento desses recursos de forma a conduzir um consumo consciente e racional das reservas [55, 62, 66–72].

Como pode-se notar, as propriedades típicas desses elementos fazem com que os elementos cuja composição apresente Ln possuam uma gigantesca gama de aplicação. É quase que impossível imaginar a nossa sociedade atual sem os lantanídeos. As aplicações desses materiais vão se estende pelas mais diversas áreas da ciência, desde processos catalíticos até fabricação de ligas metálicas, vidros, cerâmicas e sistemas magnéticos, Figura 5. Isso faz com que esses elementos tornem-se indispensáveis no nosso cotidiano [8, 55, 57–59, 62, 70].



Source: IMCOA, 2011 Note: Figure created by CRS.

Figura 5 – Distribuição percentual da aplicação dos terras raras nas mais diversas áreas [67].

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral consiste em promover aprimoramentos na descrição da interação de campo cristalino entre o íon lantanídeo trivalente e sua primeira vizinhança, realizando previsões por meio de um método não paramétrico, simples e com baixo custo computacional. Com isso, objetiva-se prever os parâmetros de campo cristalino, o desdobramento e as posições dos níveis energéticos 7F_J , as cargas efetivas de interação, a posição da carga de interação, a correlação entre estes fatores de carga e o tipo de ligante, e a dependência das cargas com a covalência da ligação entre os íons interagentes. Com objetivo de validar a eficácia do método, os resultados obtidos serão comparados aos dados espectroscópicos, disponíveis na literatura, obtidos para compostos contendo íons lantanídeos trivalentes, garantindo um estudo mais conciso e sistemático. Uma vez definida uma maneira eficiente e prática de prever os parâmetros de campo cristalino de acordo com as condições de contorno impostas pelas limitações físicas da interação do íons, objetiva-se aplicar tais parâmetros na previsão de parâmetros de intensidade e em cálculos de rendimento quântico.

2.2 Objetivos Específicos

- Definir uma tendência para os parâmetros de campo cristalino em função da simetria, em função espécie química da primeira vizinhança do íon Ln^{3+} ;
- Definir uma tendência para os valores das cargas de interação Lantanídeo-Primeiro Vizinho (Ln-PV) e a simetria;
- Definir uma tendência entre o valor do recobrimento das funções de onda (ρ) com a espécie química a primeira vizinhança do íon Ln^{3+} ;
- Prever de forma precisa a posição dos níveis de energia no espectro de emissão de sistemas contendo íons Ln^{3+} através de um método não paramétrico;
- Realizar um estudo sistemático dos parâmetros de campo cristalino, fatores de carga e recobrimento das funções de onda em função da matriz hospedeira e em função da espécie química da primeira vizinhança.

3 Fundamentação teórica

3.1 Aproximação do campo central

Todos os átomos com mais de um elétron são considerados átomos multieletrônicos, e a descrição do comportamento dos seus elétrons ao redor do núcleo não pode ser prevista de maneira "exata" como é feito para o átomo de hidrogênio. Atualmente, a teoria mais aceita para descrever o comportamento dos elétrons em um átomo multieletrônico é a teoria do campo central. Esta teoria considera uma aproximação na qual o elétron se move livremente dentro de um potencial esfericamente simétrico, e este movimento é considerado totalmente independente da influência exercida pelo núcleo e os demais elétrons [7, 8, 52].

Adotando a aproximação do campo central é possível então obter uma solução para a equação de Schrödinger semelhante à solução para o átomo de hidrogênio. Além disso, a parte não esférica da interação eletrônica passa a ser tratada como uma perturbação do potencial esfericamente simétrico. Dessa forma as bases das funções de onda do átomo de hidrogênio podem ser utilizadas para construir as bases para um átomo multieletrônico e então descrever o comportamento da interação desses átomos com o ambiente [73].

Partindo da Hamiltoniana não relativística (H) de um íon multieletrônico, temos que esta pode ser escrita em termos da energia cinética e potencial dos N elétrons sob influência do campo nuclear H_0 e da repulsão Coulombiana gerada por dois elétrons distantes r_{ij} um do outro H_C . É possível ainda levar em conta outras interações com as interações magnéticas dipolo-dipolo entre o spin e o momento angular (interações spin-órbita). Porém, com a aproximação do campo central estas interações serão consideradas perturbações e não irão interferir de forma significativa nas soluções das equações de Schrödinger, não sendo dessa maneira consideradas [7, 8, 64, 74]. Assim,

$$H = H_0 + H_C + H_{SO}, \quad (3.1)$$

a qual pode ser escrita como

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (3.2)$$

Assumindo que os elétrons movem-se em um potencial esfericamente simétrico $U(r_i)$, é possível escrever a Hamiltoniana do campo central $H_{CCentral}$ em função desse potencial,

$$H_{CCentral} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right], \quad (3.3)$$

de forma que

$$\sum_{i=1}^N U(r_i) = \sum_{i=1}^N -\frac{Ze^2}{r_i} + \left\langle \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle. \quad (3.4)$$

É importante notar que o segundo termo da eq. 3.4 é a média da repulsão elétrica sobre uma esfera, a qual é independentes das coordenadas angulares. Calculando a diferença $H - H_{CCentral}$ tem-se que

$$H - H_{CCentral} = H' = \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \left\langle \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle. \quad (3.5)$$

Como é possível notar na eq. 3.5, H' possui um valor bastante pequeno, a ponto de poder ser tratado como uma mera perturbação. Dessa forma é possível a substituição, conceitual, do sistema de interação de elétrons por uma aproximação que independa do movimento dos elétrons. É notório que aproximações maiores se fazem necessárias para uma melhor descrição do sistema [74].

Tomando então a Hamiltoniana do campo central e resolvendo a equação de Schrödinger, é possível observar que a mesma se difere da solução para o átomo de hidrogênio devido ao potencial esfericamente simétrico adotado $U(R_i)$. Assim,

$$H_{CCentral}\Phi = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right] \Phi = E\Phi. \quad (3.6)$$

Para N elétrons teremos uma função de onda espacial Φ separada em N equações da forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] \psi(\alpha^i) = E(\alpha^i) \psi(\alpha^i), \quad (3.7)$$

sendo α^i o conjunto de números quânticos (nlm_l) que especificam o estado do i -ésimo elétron no campo central. De forma análoga ao átomo de hidrogênio, os *orbitais* são expressos em termos de uma parte radial e uma parte angular

$$\psi(\alpha^i) = r^{-1} R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi). \quad (3.8)$$

A parte angular da eq. 3.8 é definida pelos harmônicos esféricos e a parte radial é similar às do átomo de hidrogênio. A fim de permitir que cada elétron seja descrito de uma maneira própria uma função de dependência com o spin deve ser introduzida de forma a satisfazer as condições de ortonormalidade $\chi(m_s, \sigma)$. Além disso, para satisfazer o princípio da exclusão de Pauli é necessário a escolha de uma combinação linear de forma que as funções de onda sejam sempre assimétricas [64, 74]. Para isso os estados de energia de um sistema multieletrônico é descrito por um produto de spin-orbitais que são soluções de

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \phi(\alpha^i), \quad \phi(\alpha^i) = \chi(m_s, \sigma) r^{-1} R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi). \quad (3.9)$$

De posse dessa solução obtém-se assim um conjunto correto de funções de onda assimétricas de ordem zero, as quais podem ser aplicadas nos cálculos dos elementos de matriz das perturbações adicionais que se tem interesse. As funções de onda assimétricas descritas pela eq. 3.9 podem ser escritas na forma de um determinante matricial, conforme a eq. 3.10, para a qual as soluções satisfazem o princípio da exclusão de Pauli [64, 74],

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\alpha^1) & \phi_2(\alpha^1) & \dots & \phi_N(\alpha^1) \\ \phi_1(\alpha^2) & \phi_2(\alpha^2) & \dots & \phi_N(\alpha^2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\alpha^N) & \phi_2(\alpha^N) & \dots & \phi_N(\alpha^N) \end{vmatrix}. \quad (3.10)$$

3.2 O campo cristalino

Os elétrons $4f$ são blindados eletronicamente por orbitais externos totalmente preenchidos. Por conta dessa blindagem a interação do íon lantanídeo com o meio no qual ele é inserido é muito

fraca, resultando em propriedades espectroscópicas que podem ser facilmente associadas às de um íon livre. Para os lantanídeos essa interação é descrita pelo campo cristalino, perturbação sentida pelos elétrons de valência do íon lantanídeo oriunda do ambiente químico circundante. Esse por sua vez é assumido como uma perturbação se comparado ao acoplamento spin-órbita devido a sua ordem de grandeza, Figura 6 [57]. Na figura são apresentados as interações H_0 que corresponde ao íon livre, H_C correspondente à interação Coulombiana e responsável pela geração dos termos espectroscópicos ^{2S+1}L , H_{S-O} correspondente ao acoplamento do momento angular total L e o momento angular de spin total S , gerando o momento angular orbital total J , e como consequência os termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$, e por fim, H_{CC} correspondente ao campo cristalino, o qual por sua vez desdobra J e dá origem aos termos $^{2S+1}L_{J,M}$.

Os lantanídeos são bastante conhecidos pelas suas características espectroscópicas, as quais são, em sua maioria, provenientes dos íons no seu estado de oxidação mais estável 3+, com exceção do Ce, Pr e Tm (4+) e do Eu e Yb (2+). A fraca interação campo cristalino também faz com que os espectros de emissão não apresentem bandas, mas sim linhas espectrais muito estreitas e bem definidas, de forma que é possível considerar-las como transições monocromáticas e identificar quais níveis de energia estão sendo responsáveis por determinada emissão. Além de suas propriedades espectroscópicas, os lantanídeos apresentem muitas propriedades magnéticas no âmbito científico. Entretanto, uma vez que as mesmas não estão contidas no contexto deste trabalho, não serão discutidas.

A interação do campo cristalino é uma perturbação causada na nuvem eletrônica do íon central pelo meio no qual o íon se encontra inserido. Uma vez que esta perturbação é causada pelos elétrons do sistema, é possível escrever, de maneira geral, a Hamiltoniana para um íon colocado sob influência do campo cristalino H_{CC} como uma função dependente do potencial sentido pelos elétrons do íon central (IC) [7, 8, 28]. Assim,

$$H_{CC} = -e \sum_{i=1}^N \sum_L \frac{(-Ze)_L}{|\mathbf{R}_L - \mathbf{r}_i|}, \quad (3.11)$$

r_i indica a posição de cada elétron do IC, R_L indica a posição de cada um dos primeiros vizinhos (PV) do IC, Z a valência dos PV, e e a carga elementar.

Sendo o interesse deste trabalho interpretar a interação do íon central com sua primeira vizinhança, é de fundamental importância separar as contribuições do potencial de interação em uma

parte que dependa somente dos elétrons do IC e outra que dependa somente dos elétrons dos PV. Aplicando então a expansão dos harmônicos esféricos no resultado obtido tem-se

$$\frac{1}{|\mathbf{R}_L - \mathbf{r}_i|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_i^l}{R_L^{l+1}} \sum_{m=-l}^l Y_l^{*m}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta_i, \varphi_i). \quad (3.12)$$

Dessa forma é possível escrever o potencial como o somatório do produto das funções angulares e radiais dos íons interagentes. Uma vez que, de acordo com as propriedades de simetria dos harmônicos esféricos, $Y_l^{*m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \varphi)$, substituindo 3.12 em 3.11, obtém-se

$$H_{CC} = \sum_{i=1}^N \sum_L \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (Ze^2)_L \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_i^l}{R_L^{l+1}} (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta_i, \varphi_i). \quad (3.13)$$

Sejam os elétrons do IC tratados como equivalentes, o somatório em i pode ser removido e $r_i^k \rightarrow r^k$. Ademais, de forma a simplificar a notação utilizada $Y_l^{-m}(\theta, \varphi)$ e $Y_l^m(\theta_i, \varphi_i)$ serão abreviados para Y_l^{-m} e Y_l^m , respectivamente, e, uma vez que a soma em q é feita em todo o intervalo, a substituição de Y_l^{-m} por Y_l^m não modifica a natureza desta equação.

Como as transições ópticas do Eu^{3+} são oriundas do mesmo orbital, transições $4f-4f$, somente a parte *par* do Hamiltoniano, a qual corresponde a um valor *par* de l , é utilizada na descrição do desdobramento do campo cristalino. A parte *ímpar* do Hamiltoniano quando aplicada às fun-

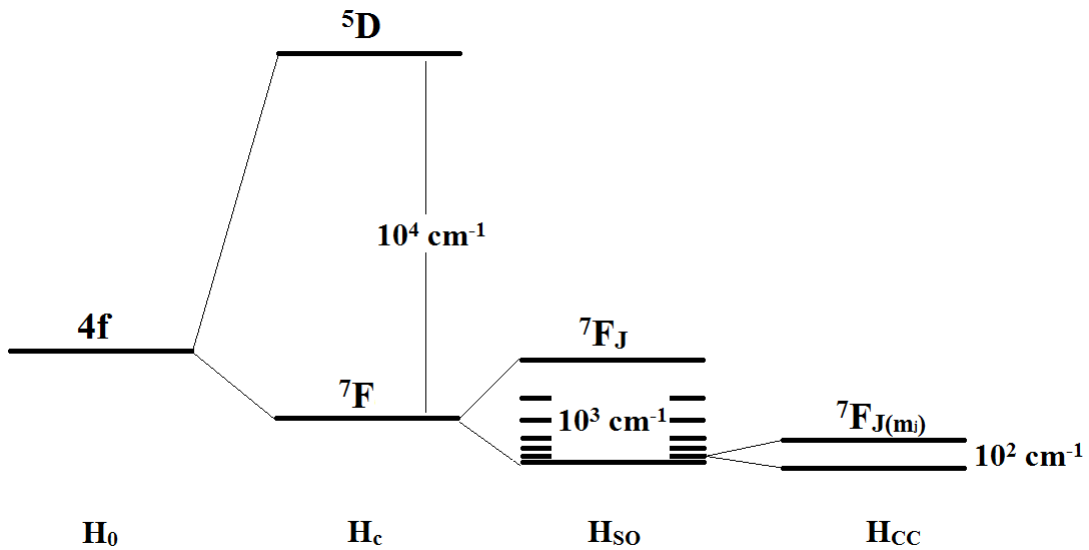


Figura 6 – Representação esquemática da magnitude do desdobramento do campo cristalino. H_0 interação do íon livre, H_C interação Coulombiana, H_{SO} interação spin-órbita, e H_{CC} interação do campo cristalino [7].

ções de onda de estados com a mesma paridade, origina uma integral de uma função ímpar em todo o espaço, a qual por definição é nula [9, 10, 28]. A fim de representar apenas a parte par da Hamiltoniana, os valores l e m serão representados pelas letras k e q , respectivamente.

Desse modo é possível reescrever a Hamiltoniana como um produto de apenas dois termos

$$H_{CC} = \sum_k \sum_{q=-k}^k B_q^k C_q^k, \quad (3.14)$$

com

$$B_q^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} r^k (-1)^q Y_k^q \sum_L \frac{(Ze^2)_L}{R_L^{k+1}} \quad \text{e} \quad C_q^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_k^q. \quad (3.15)$$

O primeiro termo, denominado parâmetro de campo cristalino (B_q^k), corresponde à parte angular dos elétrons dos primeiros vizinhos (PV) e à parte radial dos elétrons do íon central (IC) e dos PV. Os parâmetros de campo cristalino serão discutidos de uma forma mais aprofundada na seção 3.3. O segundo termo, o qual corresponde apenas à parte angular dos elétrons do IC e são denominados tensores esférico de Racah (C_q^k) [3–6]. Foi somente após o desenvolvimento da álgebra de Racah, em meados dos anos 1940, que avanços significativos puderam ser alcançados no que se diz respeito à descrição teórica das interações dos íons lantanídeos.

Sendo $k = 0$ a representação de um espaço esfericamente simétrico, a contribuição do parâmetro com este valor de k representa apenas no deslocamento igualitário de todos os demais níveis de energia, não interferindo dessa maneira no desdobramento dos níveis de energia. Com base nessas informações, apenas valores de k diferentes de zero são utilizados na descrição do desdobramento do campo cristalino em sistemas contendo íons lantanídeos. É de suma importância mencionar que os parâmetros com valores ímpares de l são utilizados na descrição das intensidade das transições induzidas por dipolo elétrico [28], as quais serão comentadas mais adiante na seção 3.3.

Partindo do conhecimento prévio de que as autofunções de um estado de base correspondem aos termos espectroscópicos permitidos para uma dada configuração $4f^N$ em particular, estas podem ser representadas por um conjunto de números quânticos que determinam essa configuração. Dessa maneira as autofunções podem ser escritas através da seguinte representação [8, 9, 28, 75]

$$|l^n \gamma SLJM\rangle, \quad (3.16)$$

l^n representa a configuração do estado, γ corresponde a números quânticos adicionais necessários para especificar um nível sem ambiguidade, os números quânticos n e l especificam que a parte radial estão incluídos neste termo. S, L, J e M correspondem ao spin total, momento angular orbital total, momento angular total e a projeção total dos momentos sobre o eixo z , respectivamente. É interessante ressaltar que o esquema de acoplamento frequentemente utilizado para descrever os níveis de energia dos lantanídeos é o esquema de acoplamento intermediário. Este esquema é baseado no acoplamento Russell-Saunders (acoplamento LS) e consiste na obtenção de J através da soma de L e S [8].

Para obter os níveis de energia do campo cristalino é necessário resolver o determinante secular da matriz energética para o campo cristalino considerando o seguinte elemento de matriz

$$\langle l^n \gamma SLJM | H_{CC} | l'^n \gamma' S' L' J' M' \rangle. \quad (3.17)$$

Substituindo 3.14 em 3.17, é possível reescrever o elemento de matriz da seguinte forma

$$\begin{aligned} \langle l^n \gamma SLJM | H_{CC} | l'^n \gamma' S' L' J' M' \rangle &= \langle H_{CC} \rangle = \\ &= \sum_k \sum_{q=-k}^k \langle l^n \gamma SLJM | B_q^k | l'^n \gamma' S' L' J' M' \rangle \langle l^n \gamma SLJM | C_q^k | l'^n \gamma' S' L' J' M' \rangle, \end{aligned} \quad (3.18)$$

de forma que cada um dos termos do elemento de matriz geral pode ser resolvido separadamente. Tomando o segundo termo da eq. 3.18 e escrevendo os operadores tensoriais C_q^k em termos de um operador tensorial unitário U_q^k , $C_q^k = C^k U_q^k$, é possível transforma-lo no produto de dois elementos de matriz. Todo esse desenvolvimento pode ser analisado com mais detalhes no apêndice X.

O primeiro termo do produto é um elemento de matriz dependente de C^k , e é definido apenas pelos harmônicos esféricos. Dessa forma é possível dizer que apenas o número quântico l atua sobre ele. A representação desse termo é dada da seguinte forma

$$\langle l | C^k | l' \rangle = (-1)^l \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.19)$$

o termo similar a uma matriz 3x2 na verdade um símbolo 3-j. Essa notação foi desenvolvida por Racah e está relacionada com os coeficientes de Clebsch-Gordon [3–6]. Esta simples notação

representa todas as combinações possíveis dos estados quânticos dos elétrons do IC, de forma a gerar todos os níveis de energia para o íon em questão. Respeitando o princípio da exclusão de Pauli, as regras de triângularidade devem ser obedecidas, de forma que a soma dos elementos da segunda linha seja sempre igual a zero e que $|l - l'| \leq k \leq l + l'$.

O termo gerado com a transformação de C_q^k , é o operador tensorial unitário U_q^k . Sobre o qual deve ser aplicado o teorema de Wigner-Eckart para um operador tensorial irreduzível que atua sobre as autofunções do momento angular. Através da aplicação deste teorema a dependência com o número quântico M é removida e dessa forma é possível escrever o elemento de matriz em função dos símbolos 3-j [8, 75, 76]

$$\langle \gamma j m | U_q^{(k)} | \gamma' j' m' \rangle = (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \langle \gamma j | | U^{(k)} | | \gamma' j' \rangle. \quad (3.20)$$

De posse dos elementos de matriz reduzidos, e simplificando a notação $\langle \gamma j | | U^{(k)} | | \gamma' j' \rangle$ para $U J^{(k)}$ ($J = j = j'$), temos que, aplicando 3.19 e 3.20 em 3.18, o segundo termo da equação pode ser escrito em função dos símbolos 3-j e do seu elemento de matriz reduzido,

$$\begin{aligned} \langle l^n \gamma S L J M | C_q^{(k)} | l'^n \gamma' S' L' J' M' \rangle &= (-1)^{J-M+l} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \\ &\begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} U J^{(k)}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

O elemento de matriz reduzido é calculado através de uma segunda redução, na qual a dependência sobre J é retirada. Estas reduções estão diretamente relacionadas aos cálculos dos coeficientes de Clebsh-Gordon para a definição de estados de energia permitidos [4, 7, 8]. Este trabalho já foi desenvolvido por Carnall [77] e os valores destes elementos de matriz duplamente reduzidos foram calculados e tabelados. Atualmente considera-se que estes são bem definidos, não necessitando assim de novas correções.

Desenvolvendo agora o primeiro termo da eq. 3.18, é interessante notar que, tendo as funções de onda a capacidade de descrever os estados quânticos dos elétrons $4f$, é correto afirmar que as mesmas irão atuar apenas na parte radial dos elétrons dos PV, de forma que após aplicação obtém-se apenas os valores esperados dos r^k , os quais foram calculados e tabelados por Freeman e Desclaux

em 1979 utilizando cálculos relativísticos [18, 64]. Assim,

$$\langle l^n \gamma SLJM | B_q^k | l'^n \gamma' S' L' J' M' \rangle = B_q^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} (-1)^q Y_k^q \sum_L \frac{(Ze^2)_L}{R_L^{k+1}} \langle r^k \rangle. \quad (3.22)$$

Uma vez que $l = 3$ para os lantanídeos, e estejam os valores de k contidos no intervalo $0 \leq k \leq 2l + 1$, k assume valores discretos entre 0 e 7. Porém, como já discutido, apenas valores pares e maiores que zero são utilizados na descrição do desdobramento do campo cristalino, de forma que k assume apenas três valores $k = 2, 4$ e 6 .

Por fim, substituindo 3.21 e 3.22 em 3.18, tem-se que os elementos da matriz do campo cristalino podem ser representados, em sua forma final, por

$$\langle H_{CC} \rangle = (-7) \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k B_q^k (-1)^{J-M+q} \begin{pmatrix} 3 & k & 3' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} U J^{(k)}. \quad (3.23)$$

3.3 Simetria e o campo cristalino

Conforme visto na seção 3.2, o campo cristalino é descrito em termos dos elementos de matrizes reduzidos $U J^{(k)}$, dos símbolos $3 - j$ e dos parâmetros de campo cristalino B_q^k . Esses últimos são responsáveis por carregar toda a informação a respeito da simetria do sistema [28, 64]. Dessa maneira é possível compreender que há uma relação entre a simetria do sítio e o número de níveis observados nos espectros de emissão dos compostos luminescentes. Através dos espectros de emissão de sistemas contendo Ln^{3+} , é possível identificar e obter uma grande quantidade de informações à cerca do sítio luminescente no qual o íon opticamente ativo se encontra, sendo uma delas .

Dentre as informações obtidas é possível ressaltar a simetria do sítio e o número de sítios opticamente ativos existentes no composto. Partindo do conhecimento de que uma transição entre dois níveis i e f , do campo cristalino, só é permitida se o elemento de matriz $\langle \Psi_i | O | \Psi_j \rangle$ for diferente de zero, nesta representação O indica tanto o operador dipolo elétrico (DE) quanto o operador dipolo magnético (DM). A verificação da existência desta transição é feita através da paridade desses dois níveis. Os operadores DE e DM atuam de maneiras distintas pois possuem paridades diferentes.

Devido às maneiras de atuação dos operadores haverá o aparecimento de um fenômeno de polarização das transições no qual a direção de oscilação dos campos elétrico e magnético definirão

em qual sentido de polarização uma determinada transição será permitida. Assim, torna-se possível a identificação de cada uma das respectivas linhas espectrais observadas no espectro de emissão com sua respectiva transição [28]. De acordo com a teoria de *Judd-Ofelt* [9, 10], é possível afirmar que as transições induzidas por DE são observadas somente se o grupo pontual do sítio não tiver centro de simetria, enquanto que as transições induzidas por DM são permitidas em sítios com qualquer grupo pontual, mas, somente se $\Delta J = 0, 1$, e se J_i e J_f forem diferentes de 0 [28].

O alvo do estudo desse trabalho são sistemas que contém íons de európio trivalente (Eu^{3+}) em sua composição. A escolha desse lantanídeo em específico é devido a este íon possuir o estado fundamental não degenerado, e, como consequência, transições espectrais com um número de linhas bem definido para as transições energéticas $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (transição $0 - J$). O valor de J para o nível 5D (J_{5D}) é zero, ou seja, $J_{5D} = 0$, e para o nível 7F (J_{7F}) J varia de 0 até 6. Seja o número máximo de linhas observadas para cada transição definido por $2J + 1$, tem-se que para a transição $0 - 0$ somente um único nível pode ser observado, para a transição $0 - 1$ existe a possibilidade de até três níveis serem observados, para a transição $0 - 2$ até cinco níveis, e assim por diante.

Em conjunto com as relações de simetria estabelecidas pela teoria de *Judd-Ofelt* é possível estabelecer uma correlação entre a simetria e o espectro de emissão do sítio luminescente para o Eu^{3+} . Tomando como exemplo a simetria D_6 , tem-se que para esta simetria são observadas duas linhas na transição $0 - 1$, uma linha na transição $0 - 2$ e uma linha na transição $0 - 4$, e a parte par do potencial do campo cristalino é composta somente pelos parâmetros B_0^2 , B_0^4 , B_0^6 e B_6^6 [7, 28, 78, 79]. Um mapa esquematizando as possíveis simetrias do sítio de acordo com a quantidade de picos observados há muito foi elaborado e encontra-se disponível no anexo B.

O fato da simetria do sítio luminescente está diretamente ligada a quais parâmetros de campo cristalino (PCC) compõem o potencial de campo cristalino é uma consequência direta da natureza dos harmônicos esféricos, os quais representam a parte angular dos PCC. Esta característica faz com que para altas simetrias um número bastante reduzido de parâmetros seja não nulos, resultando em uma simplificação na determinação dos autovalores das matrizes energéticas. Uma vez que o número de elementos de matriz não nulos é menor, a diagonalização da matriz, e consequentemente a resolução do determinante secular, é executada de maneira mais simples.

Em 1996, Görller e Binnemans [28], apresentaram as soluções analíticas dos determinantes seculares para as transições $0 - 1$ e $0 - 2$ do európio trivalente em sítios com algumas simetrias pontuais. Segundo os autores, essas soluções analíticas seriam mais que suficientes para a deter-

minação dos níveis de energia em sítios com simetrias mais baixas tendo em vista que a influência dos PCC adicionais não é significativamente relevante. De posse de tal informação, neste trabalho estas equações foram utilizadas como uma condição de contorno simples e prática na previsão dos desdobramentos de campo cristalino através da determinação da posição dos seus níveis. Um ponto peculiar desse trabalho consiste justamente na consideração dessas equações no cálculo e na previsão dos níveis de energia conforme será discutido no Capítulo 5.

3.4 Modelos e métodos

A descrição matemática das evidências observadas experimentalmente é, senão a mais importante, uma das mais importantes etapas para o avanço da ciência. É através dessa descrição que é possível compreender os resultados obtidos, analisar os dados coletados e prever possíveis soluções/problemas. Para que se obtenha uma boa descrição dos fatos experimentais é preciso que, antes de tudo, sejam coletados dados a respeito do fenômeno a ser estudado. Esses dados são essenciais, pois a partir deles serão elaborados modelos descritivos semiquantitativos e fenomenológicos para que sejam verificadas as teses e teorias.

No âmbito do estudo espectroscópico de sistemas contendo íons lantanídeos trivalentes em que se almeja calcular, descrever e prever a interação do íon trivalente com o meio através do campo cristalino, calculando assim os níveis de energia dos íons em estudo, o estudo é realizado de forma sistemática a fim de se obter um determinado padrão ou tendência nos resultados obtidos ao longo de toda a série. Conforme mencionado, basicamente todos os estudos se iniciam com o európio, devido a fácil interpretação do seu espectro de emissão, sendo as hipóteses e teorias posteriormente aplicadas ao longo de toda a série dos lantanídeos e até mesmo actinídeos.

É importante ressaltar que uma boa descrição da interação Ln-PV não se resume a apenas um bom e preciso ajuste dos níveis de energia que reproduz o conjunto de dados experimentais. É preciso que, além desse ajuste haja uma previsão fisicamente plausível dos níveis de energia não observados e pouco explorados. Além disso, é preciso que os resultados apresentem algum comportamento sistemático ao longo da série, e que os parâmetros levados em consideração possuam algum sentido físico relacionado à alguma quantidade física, que agregada às justificativas, possua sentido físico para sua aplicação [1].

Atualmente existem inúmeros trabalhos na literatura relacionado a modelos e métodos voltados

a descrição da interação de campo cristalino em sistemas contendo os íons trivalentes [11–15, 19, 20, 35, 36, 44, 45]. Muitos desses modelos são paramétricos e embora apresente resultados bastante satisfatórios, de acordo com *Duan e Tanner* [1], as incertezas ou erros calculados nesses trabalhos, em sua maioria são apresentados de forma equívoca, essa afirmativa também será discutida no decorrer desse trabalho, e, ainda segundo eles, o conjunto de dados utilizado nas previsões e elaborações dos estudos não tem sido numericamente adequados ou até mesmo imprecisos, apresentados valores de energia fora do senso da realidade.

A seguir serão apresentados e discutidos dois modelos e um método que serviram como agentes percussores para a elaboração e desenvolvimento desse trabalho. Inicialmente será discutido o Modelo eletrostático de cargas pontuais (PCEM), em seguida o Modelo simples de recobrimento (SOM) e por fim o método dos primeiros vizinhos equivalentes (MENN).

3.4.1 Modelo eletrostático de cargas pontuais

É possível considerar o modelo eletrostático de cargas pontuais (PCEM, do inglês *Point Charge Electrostatic Model*) como sendo o modelo pioneiro na descrição da interação de campo cristalino em sistemas lantanídeos trivalentes. Esse modelo foi o primeiro a levar em consideração as pioneiras propostas de *Bethe* (1929) [2], as quais somente com o surgimento da álgebra de *Racah* (1942) [3–6] puderam ser desenvolvidas e trabalhadas. O PCEM, também conhecido pelo nome *lattice sum* [20], foi assim batizado apenas em 1970 por *Kibler* [13].

Esse modelo, como o próprio nome sugere, faz uma aproximação dos íons para cargas pontuais, de forma que a interação entre eles é tratada como puramente iônica. A Figura 7 apresenta uma ilustração da consideração adotada pelo PCEM, na qual R_i e R_L representam o vetor posição dos elétrons do IC e a posição do PV, respectivamente. g_j é um fator de carga que representa a carga de interação PV-IC e o seu valor é considerado igual a valência do j -ésimo PV.

Por anos o PCEM foi bastante utilizado na descrição da interação do campo cristalino em lantanídeos por se tratar de um modelo bastante satisfatório do ponto de vista qualitativo, pois, ao ser aplicado em um sítio com determinada simetria, o modelo permite prevê quais parâmetros de campo cristalino (PCC) devem ser nulos ou não. Todavia, do ponto de vista quantitativo o PCEM prevê PCC com magnitudes bem diferentes dos valores atualmente aceito como experimentais.

É de suma importância para a compreensão dos termos utilizados nesse trabalho a abertura de

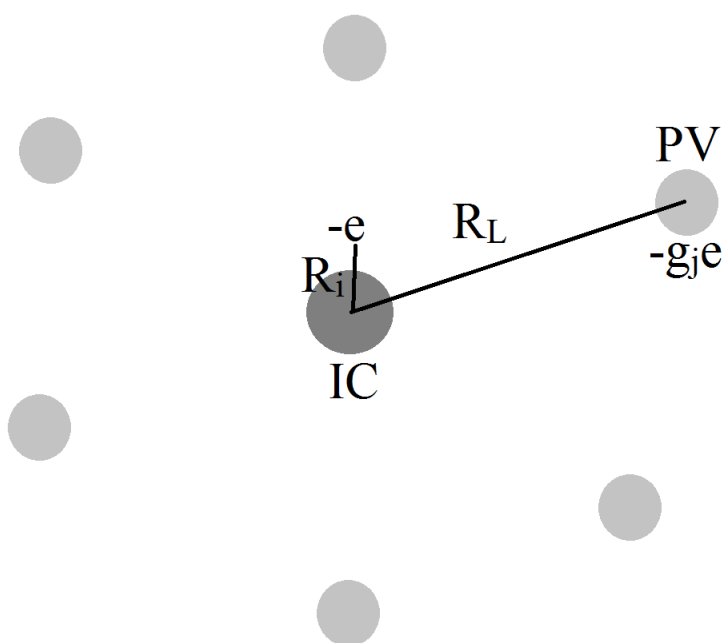


Figura 7 – Ilustração da interação Ln-PV considerando o PCEM.

um parênteses para a discussão de um termo bastante utilizado na literatura. Conforme apresentado anteriormente os resultados obtidos através da aplicação dos modelos são resultantes de uma série de ajustes de parâmetros propostos. Os parâmetros de campo cristalino "experimentais" por sua vez, também são obtidos através do ajuste de seus valores de forma que melhor reproduzam os níveis de energia observados experimentalmente. Embora este ajuste seja feito levando em consideração os parâmetros de íon livre, é mais que evidente que os valores obtidos não reproduzem uma quantidade física medida diretamente das observações experimentais e sim de um ajuste feito através de uma comparação. Dessa forma, seria mais pertinente tratar tais parâmetros como parâmetros de campo cristalino fenomenológicos e não experimentais. Todavia, a fim de quebrar um vício de notação que vem sendo carregado por anos, e uma vez esclarecida a visão do autor a respeito desse termo, a nomenclatura "parâmetros de campo cristalino experimentais" não será mantida neste trabalho, prevalecendo o termo "parâmetros de campo cristalino fenomenológicos" (PCC_f).

A representação matemática da interação do campo cristalino proposta pelo PCEM é representada pela eq. 3.23. A consideração de uma ligação puramente iônica, na qual a valência do PV é utilizada como carga de interação faz com que o desdobramento energético do campo cristalino previsto pelo PCEM para sistemas contendo Eu^{3+} sejam em média três vezes maior que o valor experimental, acarretando assim em uma deficiência quantitativa nas previsões do PCEM conforme

anteriormente mencionado. Além disso, é observado que há uma tendência nos valores dos PCC previstos, estes, por sua vez, são previstos com uma magnitude reduzida à medida que o valor de k aumenta. [20, 30, 35, 80].

Devido a discrepância entre os PCC previstos pelo PCEM e os PCC_f [35], alguns modelos paramétricos foram elaborados com o objetivo de minimizar esta diferença e descrever de maneira mais eficaz a interação do campo cristalino para compostos contendo íons lantanídeos. Dentre os modelos desenvolvidos estão o modelo de recobrimento angular (AOM, do inglês *Angular Overlap Model*) [11], o modelo de carga de interação (ECM, do inglês *exchange charge model*) [12], o modelo de superposição (SP, do inglês *superposition model*) [14], e o modelo de carga efetiva (ECM, do inglês *effective charge model*) [15].

A grande maioria destes modelos busca minimizar a diferença entre os valores dos PCC_f e calculados através da inserção de parâmetros que representam as várias perturbações possíveis de serem consideradas. Essa inserção de parâmetros aumenta o nível de complexidade do modelo e limitam os sistemas a serem estudados no que se diz respeito a sua simetria [1]. Além disso, há casos em que alguns parâmetros variam de uma matriz hospedeira para outra não obedecendo nenhuma tendência ou sistematização, a saber o parâmetro τ_k do SM [7]. Deste modo as previsões realizadas exigem um considerável custo computacional e os resultados obtidos não podem ser considerados sistemáticos [16, 38, 39].

3.4.2 O modelo simples de recobrimento

O modelo simples de recobrimento (SOM, do inglês *Simple Overlap Model*) é um modelo teórico e não paramétrico baseado no PCEM. Neste modelo é levado em consideração que a interação Ln-PV não é puramente iônica, possuindo uma pequena parcela de covalência. Por conta desta consideração, a carga efetiva no SOM não é mais considerada como estando centrada sobre o íon ligante e sim em uma região intermediária entre o íon lantanídeo (Ln) e seus primeiros vizinhos (PV). Em adição, a região na qual a carga efetiva deve estar localizada definida como sendo a região na qual as funções de onda do Ln e seu PV se sobrepõem, Fig. 8. Assumindo essa consideração a carga efetiva é então definida por $-g_j e \rho_j$, ρ_j é a integral de recobrimento dos orbitais $4f$ com a camada de valência do j -ésimo PV e g_j um fator de carga análogo ao definido no PCEM [19].

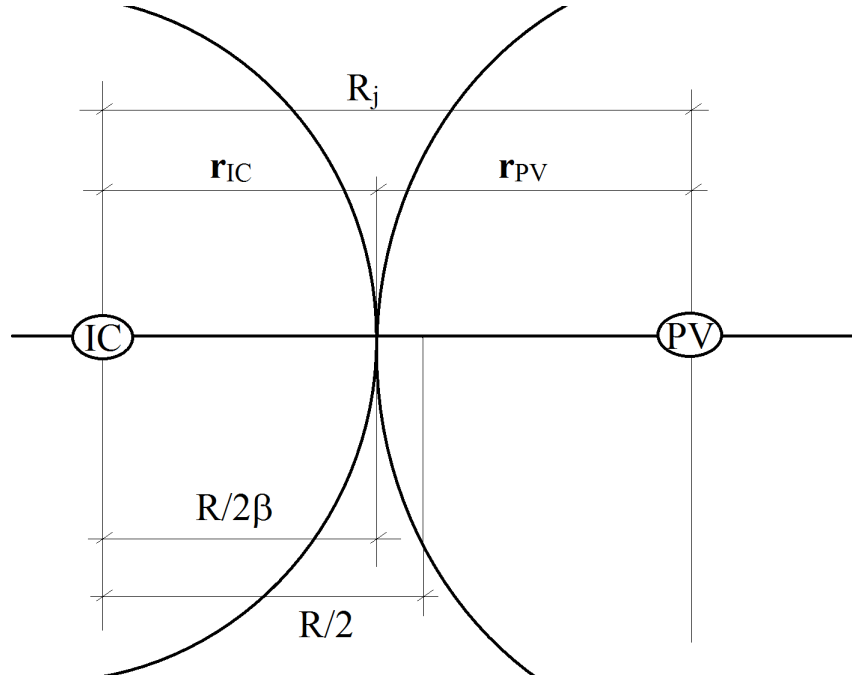


Figura 9 – Posição $\frac{R_j}{2\beta}$ da carga efetiva de ligação.

Levando em consideração as correções propostas pelo SOM, é possível relacionar os PCC definidos pelo SOM com os PCC definidos pelo PCEM como segue [20]

$$B_q^k(SOM) = \rho(2\beta)^{k+1} B_q^k(PCEM). \quad (3.26)$$

Além disso, um parâmetro facilitador introduzido, por *Auzel-Malta*, consiste na determinação do desdobramento do campo cristalino através dos parâmetros de força de campo cristalino (N_v) [21],

$$N_v = \sum_{k,q} \sqrt{\left(\frac{4\pi}{2k+1}\right) (B_q^k)^2}. \quad (3.27)$$

A introdução deste parâmetro permitiu a determinação do desdobramento dos níveis de energia simplesmente através do cálculo destes parâmetros, de acordo com a equação,

$$\Delta E = \left[\frac{3g_a^2}{g(g_a+2)(g_a+1)\pi} \right]^{1/2} \left[\prod_k |< J || \sum_i C_{(i)}^k || J >| \right]^{1/3} N_v, \quad (3.28)$$

g é a degenerescência total, g_a é a degenerescência efetivamente removida, $C_q^{(k)}$ é o tensor esférico de Racah, o somatório em i varre todos os elétrons do IC e J é o momento angular total associado ao nível sob investigação [21, 35].

Embora resultados satisfatórios, em relação às magnitudes dos PCC e do desdobramento do campo cristalino, tenham sido obtidos através da aplicação do SOM, apenas o desdobramento do campo cristalino do nível 7F_1 (ΔE_1) tem sido reportado na literatura [22, 30, 36, 37, 80].

3.4.3 O método dos vizinhos equivalentes

Buscando aprimorar os resultados obtidos através da aplicação do SOM, o método dos primeiros vizinhos equivalentes (MENN, do inglês *Method of Equivalents Nearest Neighbours*) foi desenvolvido. Esse método impõe algumas condições para a aplicação do SOM a fim de melhorar a previsão da estrutura dos níveis de energia, e também leva em consideração as condições de equilíbrio eletrostático no sítio luminescente do íon opticamente ativo.

O MENN é baseado em três considerações básicas: A primeira consideração estabelece que os PV devem ser identificados e o equilíbrio eletrostático do sítio deve ser mantido respeitando o conceito de equivalência definido pela teoria de grupos, respeitando a espécie química do PV; a segunda consideração estabelece que o valor experimental do ΔE_1 deve ser obtido através de um conjunto de fatores de carga (g_j) utilizando a eq. 3.28; e a terceira consideração estabelece que a soma desses fatores de carga $\sum_j g_j$ deve ser igual à valência do íon lantanídeo, ou seja, igual a 3 [36].

Dessa maneira o método reduz a discrepância entre os valores experimentais e os previstos pelo SOM, respeitando as condições de simetria e de equilíbrio eletrostático do sítio opticamente ativo [36, 37]. Todavia, a previsão dos PCC com $k > 2$ não é satisfatória. Além disso não se tem relatos de previsões para os níveis de energia com $j > 1$ através da aplicação desse método nem de previsões de PCC e previsão dos níveis de energia, apenas valores de carga de interação e desdobramento de campo cristalino.

4 Metodologia

Neste capítulo serão enunciados os passos componentes da metodologia empregada nesse trabalho em ordem cronológica dos eventos de forma a dar uma maior ênfase aos procedimentos adotados. Inicialmente foi realizado um levantamento bibliográfico a fim de identificar quais compostos disponíveis na literatura possuíam as informações espectroscópicas necessárias para a realização do estudo. Dentre estes dados é possível citar os espectros luminescentes e/ou os valores experimentais dos níveis de energia do septeto 7F_J , os parâmetros de campo cristalino fenomenológicos (PCC_f), e a estrutura de drx com a posição espacial dos íons que compõe o sítio opticamente ativo.

Além disso, devido a questões de complexidade para a realização dos cálculos, foi dada preferência à compostos que possuísem sítios luminescentes com altas simetrias, reduzindo, de forma significativa, o número de parâmetros de campo cristalino e fatores de carga a serem considerados. Num segundo momento foi realizada a seleção alguns compostos luminescentes contendo o íon Eu^{3+} que atendessem as necessidades supracitadas. São eles: a série TRXO_4 (TR = Gd, Lu, e Y e X = As, P, V, Nb); os cristais LiYF_4 e EuCl_3 ; e o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4\text{-bipy})(\text{EtOH})$. Os dados experimentais, tais como coordenadas esféricas dos PV, valores dos níveis de energia, PCC_f coletados serão apresentados na subseção 5.1.

Como discutido no capítulo 2, os objetivos desse trabalho resumiam-se a aprimorar e otimizar a descrição da interação do campo cristalino em sistemas contendo íons Ln^{3+} , buscando assim, obter uma descrição mais completa da interação dos íons lantanídeos trivalentes através de um método simples e não paramétrico. Dessa forma, foram analisadas e verificadas as possíveis modificações a serem implementadas no MENN a fim de obter uma melhora significativa nos resultados obtidos. Tomando como base de dados inicial o complexo supracitado e o cristal LiYF_4 , um estudo a respeito da aplicabilidade do MENN foi desenvolvido. Nesta etapa foram observados critérios como o sinal a ser utilizado na equação do β (eq. 3.25), a dependência da carga de interação (g_j) com a distância Eu-PV, as condições de contorno para a reprodução da estrutura de níveis do 7F_1 baseadas nos parâmetros de campo cristalino B_0^2 e B_2^2 , e a influência da simetria e da espécie química na percepção dos PV pelo IC.

Estabelecidas algumas modificações na aplicação do MENN, foi possível elaborar um estudo mais sistemático de forma a aprimorar o método tornando-o mais independente dos dados experimentais. Dentre essas sistematizações é possível citar a determinação da carga total de interação

Eu-PV, representada pela carga efetiva do Eu^{3+} , definida por Batista-Longo (BLIM - Batista-Longo Improved Model) para complexos contendo íons Eu^{3+} [32], a determinação da posição da carga de interação em função do número de coordenação do IC e seus PV, e a reprodução da estrutura dos níveis de energia através de soluções analíticas dos determinantes seculares das matrizes energéticas. Esse estudo foi aplicado em uma segunda etapa, para a série TRXO_4 , motivado pela semelhança estrutural dos compostos. Isto permitiu que fossem verificadas, com mais detalhes, as influências e tendências dos parâmetros de campo cristalino, da carga de interação, da integral de recobrimento máximo (ρ_0), e da simetria do sítio luminescente na interação do campo cristalino.

Em paralelo a esta etapa foi desenvolvida uma rotina computacional cuja finalidade é dar suporte à resolução dos determinantes seculares das matrizes energéticas que representam as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$. O algoritmo, disponível no Apêndice A, constrói as equações analíticas para cada um dos subníveis de energia do septeto 7F_J em função dos parâmetros de campo cristalino. Assim, foi possível verificar que muitos dados disponíveis na literatura apresentam inconsistências no que se diz respeito a reprodução da estrutura energética das sítios luminescentes das matrizes, como será discutido no Capítulo 5.

Por fim, todos os passos supramencionados foram reunidos e levados em consideração para a implementação do MENN. Em adição, foi introduzido um outro parâmetro que serviu como fator limitador dos possíveis resultados previstos pelo método. Assim, o MENN foi aplicado num conjunto de três compostos bastante estudados na literatura, cujos dados experimentais estão bastante consolidados, a saber o YVO_4 , o EuCl_3 e o LiYF_4 , e cuja primeira vizinhança é uniatômica. Dessa forma, além de poder confrontar os resultados obtidos com dados experimentais, verificando a aplicabilidade do método, foi possível verificar as influências da espécie química dos PV na interação do campo cristalino, bem como realizar um estudo sistemático a respeito dos fatores de carga de interação, dentre outras análises abordadas e discutidas no Capítulo 5.

5 Resultados e discussões

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos até o presente momento. Inicialmente serão introduzidas as informações a respeito dos compostos estudados, em sequência serão evidenciadas alguns aprimoramentos teóricos a serem considerados na aplicação do MENN e novas condições de contorno que delimitam e selecionam o conjunto de resultados a serem obtidos com a aplicação do método. Nessa etapa serão discutidas as definições do sinal a ser usado na equação do β , a determinação do sinal dos parâmetros de campo cristalino (PCC) em função da posição dos níveis de energia, as aproximações pseudosimétricas, a proposta de alteração do valor de n na equação da integral de recobrimento, a determinação da carga de interação total do íon Eu^{3+} em função do número de coordenação do íon e seus PV, a determinação da posição relativa da carga de total de interação do íon Eu^{3+} , e a determinação da carga de interação dos PV.

5.1 Compostos estudados

A elaboração desse trabalho resulta da análise de um conjunto de compostos com alta simetria e com um grande volume de informações disponíveis na literatura, a saber: $\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4\text{-bipy})(\text{EtOH})$ (EuBTFA), EuCl_3 , LiYF_4 , GdVO_4 , GdAsO_4 , LuVO_4 , LuPO_4 , LuAsO_4 , YVO_4 , YPO_4 , YAsO_4 , e YNbO_4 [16, 30, 81–96]. Dentre os compostos apresentados nove possuem apenas oxigênio na primeira vizinhança do íon európio, um apresenta apenas flúor, um apresenta apenas cloro e um apresenta uma vizinhança composta por oxigênio e nitrogênio. Dessa forma foi possível realizar um estudo com quatro ambientes químicos totalmente distintos. A seguir, estão apresentados os dados coletados para cada composto.

5.1.1 $\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4\text{-bipy})(\text{EtOH})$

O $\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4\text{-bipy})(\text{EtOH})$ é um complexo que possui em sua composição etanol (EtOH), bipyridina (bipy) e butanodiona (btfa). A estruturação de sua célula unitária é tal que o sítio opticamente ativo, no qual está situado o íon Eu^{3+} octacoordenado, tem como primeira vizinhança sete oxigênios, seis provenientes das três butanodionas e um proveniente do etanol, e um nitrogênio proveniente da bipyridina [44, 94], Figura 10. Isso faz com que todas as distâncias interatômicas Eu-PV sejam diferentes, bem como as coordenadas angulares, Tabela 3. Embora seja reportado na

literatura que o sítio opticamente ativo possua uma simetria C_1 [36, 94], no presente trabalho será atribuída uma pseudosimetria S_4 levemente distorcida, conforme será discutido no decorrer desse capítulo.

Tabela 3 – Coordenadas esféricas do EuBTFA

[44, 94].

| PV | R(Å) | θ | ϕ |
|----|-------|----------|---------|
| O1 | 2,417 | 138,57 | -39,34 |
| O2 | 2,338 | 68,58 | -44,10 |
| O3 | 2,322 | 106,48 | 44,64 |
| O4 | 2,434 | 36,40 | 44,56 |
| O5 | 2,384 | 108,46 | -140,39 |
| O6 | 2,356 | 37,83 | -135,44 |
| O7 | 2,443 | 73,04 | 128,57 |
| N1 | 2,591 | 145,49 | 130,62 |

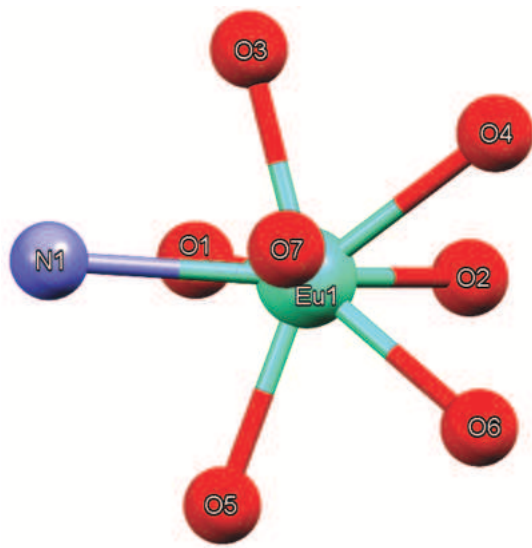


Figura 10 – Estrutura atômica do sítio luminescente do EuBTFA [94].

O espectro luminescente do EuBTFA apresenta um pico bem definido para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (transição 0 – 0), três picos bem definidos para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (transição 0 – 1) e quatro picos bem definidos para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (transição 0 – 2), Figura 35 do Anexo A. O único pico presente na transição 0 – 0 é um indicio de que existe apenas um único sítio opticamente ativo para esse complexo. Os três picos observados na transição 0 – 1 indica que o sítio apresenta uma simetria relativamente baixa. Todavia, o desdobramento dos níveis degenerados é bem pequeno, o que torna possível a consideração de uma alta simetria levemente distorcida. O complexo apresenta um desdobramento energético experimental da transição 0 – 1 de 197 cm^{-1} , e os subníveis duplamente degenerados estão localizados acima do baricentro da transição. Não há informações a respeito de PCC_f para esse composto na literatura.

5.1.2 EuCl_3

O cloreto de európio é um cristal bastante estudado devido a sua vasta aplicabilidade. Em sua estrutura atômica é observado o európio trivalente inserido em um sítio opticamente ativo nacoordenado cuja primeira vizinhança é exclusivamente formada por íons de cloro, Figura 11 [30, 81, 84, 88]. Embora seja um cristal, observa-se dois valores distintos para as distâncias inte-

ratômicas Eu-Cl, bem como valores distintos para as coordenadas angulares, as quais podem ser agrupadas em dois grupos distintos. O primeiro grupo corresponde aos íons mais próximos ao eixo de simetria ($\theta < 90^\circ$) e o segundo grupo corresponde aos íons dispostos quase perpendicularmente ao referido eixo ($\theta \simeq 90^\circ$), Tabela 4. Além disso, é reportado na literatura que o sítio opticamente ativo do EuCl_3 possui simetria D_{3h} [88].

Tabela 4 – Coordenadas esféricas do EuCl_3 [84].

| PV | R(Å) | θ | ϕ |
|-----|-------|----------|---------|
| Cl1 | 2,835 | 43,21 | 61,05 |
| Cl2 | 2,835 | 136,81 | 61,06 |
| Cl3 | 2,835 | 43,21 | -178,95 |
| Cl4 | 2,835 | 136,78 | 178,94 |
| Cl5 | 2,835 | 43,21 | -58,95 |
| Cl6 | 2,835 | 136,79 | -58,98 |
| Cl7 | 2,919 | 90,00 | 120,01 |
| Cl8 | 2,919 | 89,99 | -120 |
| Cl9 | 2,918 | 90,01 | 0 |

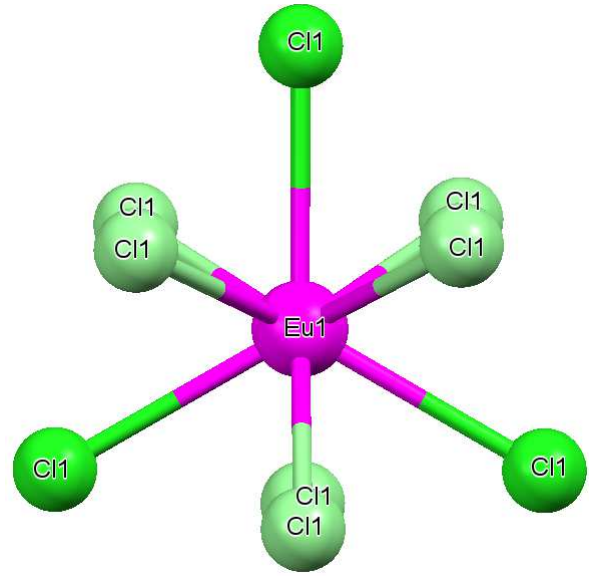


Figura 11 – Estrutura atômica do sítio luminescente do EuCl_3 [84].

Através do espectro de emissão do EuCl_3 não é possível observar nenhum pico para a transição $0 - 0$, dois picos para a transição $0 - 1$, três picos definidos para a transição $0 - 2$, cinco picos para a transição $0 - 3$, e apenas quatro picos para a transição $0 - 4$, Tabela 5 (D representa o subnível duplamente degenerado) [88]. Para o EuCl_3 também é observado apenas um único sítio opticamente ativo e os dois picos da transição $0 - 1$ são característicos da simetria D_{3h} . O desdobramento energético da transição $0 - 1$ é relativamente pequeno, 89 cm^{-1} , e os subníveis duplamente degenerados estão localizados abaixo do baricentro desta transição. Para uma simetria D_{3h} são esperados apenas quatro PCC, B_0^2 , B_0^4 , B_0^6 , e B_6^6 , Tabela 6.

Tabela 5 – Valores nos níveis de energia experimentais (em cm^{-1}) do EuCl_3 [88].

| Subnível | ${}^7\text{F}_0$ | ${}^7\text{F}_1$ | ${}^7\text{F}_2$ | ${}^7\text{F}_3$ | ${}^7\text{F}_4$ |
|----------|------------------|----------------------|--------------------------------------|------------------------------|------------------|
| Energia | D | D | D | D | D |
| 0 | 325 414 | 1019 1026 1091 | 1844 1866 1882 1898 1925 | 2753 2867 2876 2905 | |

Tabela 6 – Parâmetros de campo cristalino experimentais do EuCl_3 [30].

| Parâmetro | Valor (cm^{-1}) |
|-----------|----------------------------|
| B_0^2 | 178 |
| B_0^4 | -304 |
| B_0^6 | -816 |
| B_6^6 | 521 |

5.1.3 LiYF_4

Um outro cristal bastante estudado é o fluoreto de ítrio e lítio. Em sua estrutura atômica é observado que o íon Eu^{3+} está situado em um sítio opticamente ativo octacoordenado, no qual a primeira vizinhança é composta apenas por íons de flúor, Figura 12 [90]. Embora seja um cristal, da mesma forma que o EuCl_3 , são observados dois valores diferentes para as distâncias interatômicas Eu-F, e as coordenadas angulares também podem ser divididas em dois grupos distintos compostos pelo mesmo número de íons. Da mesma forma que para o EuCl_3 , o primeiro grupo pode ser representado pelos átomos mais próximos ao eixo de simetria ($\theta < 90^\circ$) e o segundo grupo para os átomo mais distantes da parte positiva desse eixo ($\theta > 90^\circ$), Tabela 7. São reportadas duas possíveis simetrias para o sítio opticamente ativo do LiYF_4 , uma simetria D_{2d} ou S_4 . Porém, através de análises espectroscópicas tem-se conhecimento que a simetria S_4 é a mais aceita [89].

Tabela 7 – Coordenadas esféricas do LiYF_4 [90].

| PV | R(Å) | θ | ϕ |
|----|-------|----------|--------|
| F1 | 2,244 | 67,10 | 0 |
| F2 | 2,297 | 142,08 | -3,95 |
| F3 | 2,244 | 112,90 | 90 |
| F4 | 2,297 | 37,92 | 86,05 |
| F5 | 2,244 | 67,10 | 180 |
| F6 | 2,297 | 142,08 | 176,05 |
| F7 | 2,244 | 112,90 | -90 |
| F8 | 2,297 | 37,92 | -93,95 |

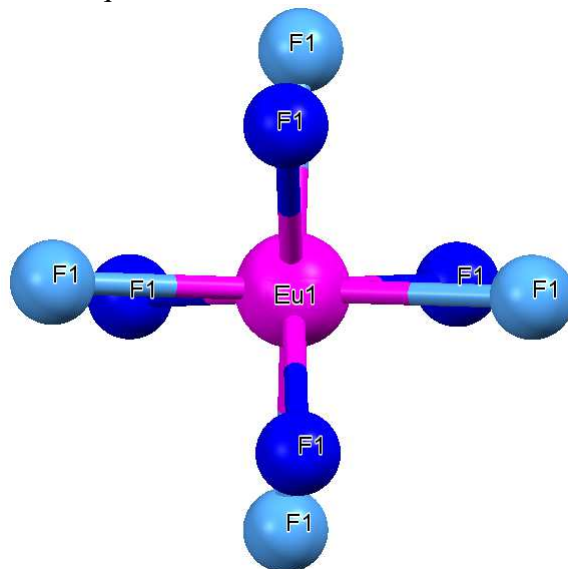


Figura 12 – Estrutura atômica do sítio luminescente do LiYF_4 [90].

Através do espectro de emissão do LiYF_4 foi possível identificar 44 dos 49 níveis de energia que compõem as transições $0 - J$. Destes 44 níveis de energia temos que um nível é referente ao $^7\text{F}_0$,

Tabela 8 – Valores dos níveis de energia experimentais (em cm^{-1}) do $LiYF_4$ considerando uma simetria S_4 .

| Subnível | Energia (cm^{-1}) | | |
|-----------|-----------------------|---------------|---------------|
| | [97] | [87] | [89] |
| 7F_0 | 0 | 0 | 0 |
| 7F_1 | <i>D</i> 334 | <i>D</i> 333 | <i>D</i> 334 |
| | 430 | 429 | 430 |
| 7F_2 | 891 | 889 | 891 |
| | <i>D</i> 976 | <i>D</i> 976 | <i>D</i> 976 |
| | 1150 | 1152 | 1150 |
| | 1172 | 1175 | 1172 |
| 7F_3 | 1859 | 1859 | 1859 |
| | <i>D</i> 1873 | <i>D</i> 1873 | <i>D</i> 1873 |
| | 1903 | 1902 | 1903 |
| | <i>D</i> 1951 | <i>D</i> 1954 | <i>D</i> 1951 |
| | 2038 | 2038 | 2038 |
| 7F_4 | 2606 | 2608 | 2606 |
| | <i>D</i> 2812 | <i>D</i> 2813 | <i>D</i> 2812 |
| | 2870 | 2871 | 2870 |
| | 2905 | 2905 | 2905 |
| | 2978 | 2979 | 2978 |
| | <i>D</i> 3013 | <i>D</i> 3012 | <i>D</i> 3013 |
| | — | 3081 | — |
| 7F_5 | 3795 | 3786 | 3795 |
| | <i>D</i> 3807 | <i>D</i> 3799 | <i>D</i> 3807 |
| | — | 3844 | — |
| | <i>D</i> 3998 | <i>D</i> 4000 | <i>D</i> 3998 |
| | — | 4008 | 4008 |
| | <i>D</i> 4050 | <i>D</i> 4052 | <i>D</i> 4050 |
| | 4070 | — | 4070 |
| 7F_6 | — | — | 4877 |
| | — | — | <i>D</i> 4890 |
| | — | — | 4891 |
| | — | — | <i>D</i> 5076 |
| | — | — | <i>D</i> 5129 |
| | — | — | 5200 |

três ao 7F_1 , cinco ao 7F_2 , sete ao 7F_3 , nove ao 7F_4 , dez ao 7F_5 , e nove ao 7F_6 , Tabela 8 (*D* representa o subnível duplamente degenerado) [87, 89, 97]. Uma vez que há mais de um trabalho reportando a estruturação de níveis para o $LiYF_4$, os valores apresentados por cada trabalho estão apresentados na, Tabela 8. Assim como para o $EuCl_3$, o $LiYF_4$ apresenta apenas um único sitio opticamente ativo e os picos presentes no espectro de emissão são característicos de uma simetria D_{2d} ou S_4 . É interessante notar, que muitos dos níveis de energia observados experimentalmente apresentam valores bem próximos quando comparados entre os três trabalhos citados. Todavia, para o 7F_5 os

valores começam a sofrer suaves variações, essas variações ocorrem devido a região espectral em que se encontram esses níveis de energia. Além disso, a baixa intensidade dessa transição aumenta a incerteza na posição energética do nível e dificulta a sua identificação. Uma vez que os valores energéticos dos níveis possuem ordens de grandeza entre 10^2 e 10^3 cm^{-1} , a imprecisão da posição da ordem de algumas unidades não é significativamente grande para ser levada em consideração, contudo podem ser bastante significativas a depender do desdobramento energético do nível em análise.

Os trabalhos citados na Tabela 8 estão dispostos em ordem cronológica, de forma que a evolução dos recursos experimentais, utilizados na identificação dos níveis, fica evidenciada no número de níveis identificados. Entretanto, é interessante notar que, embora mais recente, o trabalho [89] não observou tanto o nível 3081 cm^{-1} do ${}^7\text{F}_4$ quanto o nível 3844 cm^{-1} do ${}^7\text{F}_5$, ambos identificados em [87]. Uma vez que, o trabalho mais recente será tomado como referência experimental para as comparações com os resultados obtidos, os dois níveis de energia supramencionados foram adicionados aos valores obtidos por [89] com o propósito de aumentar a quantidade de níveis experimentais. O desdobramento energético da transição $0 - 1$ é relativamente pequeno, 96 cm^{-1} , e os subníveis duplamente degenerados da transição estão localizados abaixo do baricentro da transição.

Assim como a posição energética dos níveis de energia, observa-se uma sutil discrepância nos valores de PCC_f disponíveis na literatura. São esperados, para uma simetria S_4 apenas cinco PCC, B_0^2 , B_0^4 , B_4^4 , B_0^6 , e B_4^6 , Tabela 6. Dos quais dois deles, B_4^4 e B_4^6 , podem apresentar parte real e parte imaginária, influenciados pelo grau de distorção da simetria do sítio. A simetria D_{2d} pode ser considerada como simetria principal, assim, a parte imaginária dos dois parâmetros seriam nulas. Os valores apresentados por [97] e [87] pouco variam entre si, e possuem concordância no âmbito da incerteza e dos sinais dos parâmetros.

Em contra partida, os valores apresentados por [89] possuem concordância nos sinais, porém, as incertezas dos valores são em média 10 vezes maiores que as incertezas informadas nos outros dois trabalhos. Além disso, a componente imaginária do parâmetro B_4^4 é apresentada com uma incerteza da ordem de grandeza de seu próprio valor. Uma justificativa plausível para o significativo aumento da incerteza, é que, para o referido trabalho, foram utilizados tanto os níveis de energia do ${}^7\text{F}_5$ quanto do ${}^7\text{F}_6$, os quais apresentam um elevado grau de incerteza em sua identificação. Dessa forma, achou-se conveniente considerar nulo termo imaginário do parâmetro B_4^4 e tomar como valores de referência para os PCC_f os dados fornecidos por [87].

Tabela 9 – Parâmetros de campo cristalino experimentais do LiYF_4 considerando uma simetria S_4 .

| Subnível | Valor (cm^{-1}) | | |
|----------|----------------------------|--------------|----------------|
| | [97] | [87] | [89] |
| B_0^2 | 349 ± 3 | 360 ± 0 | 348 ± 23 |
| B_0^4 | -728 ± 4 | -723 ± 1 | -772 ± 32 |
| B_4^4 | -919 ± 3 | -930 ± 0 | -1045 ± 21 |
| iB_4^4 | — | — | 25 ± 20 |
| B_0^6 | -35 ± 6 | -43 ± 0 | -80 ± 46 |
| B_4^6 | -790 ± 4 | -809 ± 0 | -772 ± 31 |
| iB_4^6 | 216 ± 9 | 238 ± 1 | 180 ± 40 |

5.1.4 A série TRXO_4 (TR = Gd, Lu ou Y e X = As, P, V ou Nb)

A escolha da série TRXO_4 decorreu da possibilidade da realização de um estudo sistemático do comportamento do campo cristalino (CC) para um mesmo tipo de PV ligante, bem como um estudo do comportamento do CC em função do tipo de terra rara incorporado na matriz e em função do elemento X que compõe a matriz (metal, semi metal e não metal). Todos os cristais da série apresentam em sua estrutura atômica similar, na qual observa-se um sítio octacoordenado cuja primeira vizinhança é composta apenas por íons de oxigênio, Figuras 13 e 14[16, 82, 83, 86].

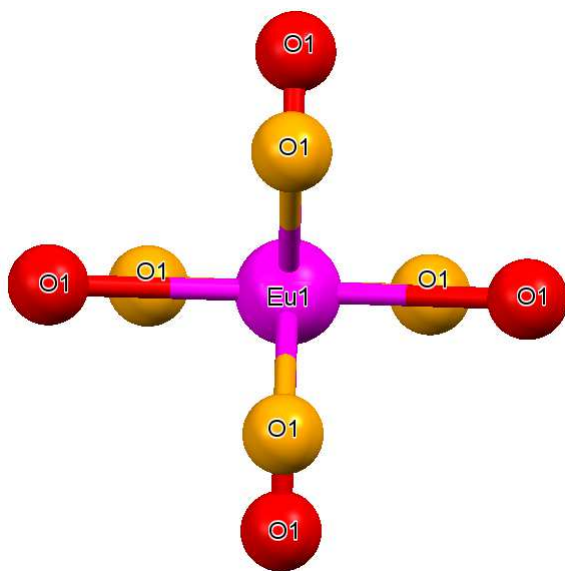


Figura 13 – Estrutura atômica do sítio luminescente dos compostos da série TRXO_4 .

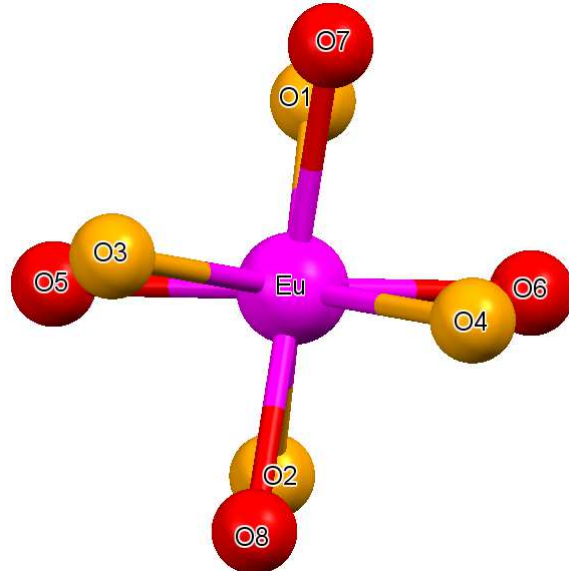


Figura 14 – Estrutura atômica do sítio luminescente do YNbO_4 [86].

Assim como os cristais EuCl_3 e LiYF_4 , os cristais dessa série, com exceção do YNbO_4 , apresentam dois valores diferentes para as distâncias interatômicas Eu-O, e as coordenadas angulares também podem ser divididas em dois grupos distintos de maneira análoga ao LiYF_4 , Tabela 10. É

interessante notar que, com exceção do YNbO_4 , todos os demais compostos possuem simetria exata com relação ao eixo de simetria. Além disso, a variação entre as coordenadas angulares ao longo da série é quase que insignificante, sendo relevante apenas na estruturação dos níveis de energia. De acordo com a literatura, todos os compostos são reportados com uma simetria D_{2d} muito bem definida [16, 82, 83, 86].

Tabela 10 – Coordenadas esféricas dos cristais da série TRXO_4 [16, 86].

| Compostos | PV | R(Å) | θ | ϕ |
|------------------|-----|-------|----------|---------------|
| YPO_4 | 2 O | 2.313 | 76.33 | 0, 180 |
| | 2 O | 2.313 | 103.67 | 90, -90 |
| | 2 O | 2.374 | 30.22 | 90, -90 |
| | 2 O | 2.374 | 149.78 | 0, 180 |
| LuPO_4 | 2 O | 2.264 | 76.53 | 0, 180 |
| | 2 O | 2.264 | 103.47 | 90, -90 |
| | 2 O | 2.346 | 31.44 | 90, -90 |
| | 2 O | 2.346 | 149.05 | 0, 180 |
| GdAsO_4 | 2 O | 2.346 | 77.72 | 0, 180 |
| | 2 O | 2.346 | 102.28 | 90, -90 |
| | 2 O | 2.446 | 31.44 | 90, -90 |
| | 2 O | 2.446 | 148.56 | 0, 180 |
| YAsO_4 | 2 O | 2.300 | 77.80 | 0, 180 |
| | 2 O | 2.300 | 102.20 | 90, -90 |
| | 2 O | 2.412 | 31.88 | 90, -90 |
| | 2 O | 2.412 | 148.12 | 0, 180 |
| LuAsO_4 | 2 O | 2.248 | 78.03 | 0, 180 |
| | 2 O | 2.248 | 101.97 | 90, -90 |
| | 2 O | 2.385 | 32.27 | 90, -90 |
| | 2 O | 2.385 | 147.73 | 0, 180 |
| GdVO_4 | 2 O | 2.336 | 77.89 | 0, 180 |
| | 2 O | 2.336 | 102.11 | 90, -90 |
| | 2 O | 2.462 | 32.45 | 90, -90 |
| | 2 O | 2.462 | 147.55 | 0, 180 |
| YVO_4 | 2 O | 2.291 | 78.10 | 0, 180 |
| | 2 O | 2.291 | 101.90 | 90, -90 |
| | 2 O | 2.433 | 32.83 | 90, -90 |
| | 2 O | 2.433 | 147.17 | 0, 180 |
| LuVO_4 | 2 O | 2.242 | 78.18 | 0, 180 |
| | 2 O | 2.242 | 101.82 | 90, -90 |
| | 2 O | 2.408 | 33.18 | 90, -90 |
| | 2 O | 2.408 | 146.82 | 0, 180 |
| YNbO_4 | 2 O | 2.409 | 43.11 | 0, 180 |
| | 2 O | 2.393 | 138.20 | 86.12, -93.88 |
| | 2 O | 2.317 | 112.03 | -2.70, 177.30 |
| | 2 O | 2.336 | 63.00 | 95.13, -84.87 |

Com relação às posições energéticas, foi possível identificar, para a maioria, 24 dos 49 níveis correspondentes às transições $0 - J$, 44 e 45 níveis para o YPO_4 e YVO_4 , respectivamente. Todos os níveis de energia com J de 0 a 4 foram identificados, com exceção do YNbO_4 . Para este último foi possível a identificação de apenas 12 dos 49 níveis. A distribuição desses níveis está representada na Tabela 11 (D representa o subnível duplamente degenerado) [16, 82, 83, 85, 93].

Tabela 11 – Valores dos níveis de energia experimentais (em cm^{-1}) dos elementos da série TRXO_4 .

| | Energia (cm^{-1}) | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|-----------------------|------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|------------------|------|------|-------------------|-------------------|
| | YPO ₄ | | LuPO ₄ | GdAsO ₄ | YAsO ₄ | LuAsO ₄ | GdVO ₄ | YVO ₄ | | | LuvO ₄ | YNbO ₄ |
| | [16] | [83] | [16] | [16] | [16] | [16] | [16] | [16] | [82] | [85] | [16] | [93]* |
| ⁷ F ₀ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ⁷ F ₁ | <i>D</i> 339 | 339 | 349 | 370 | 353 | 334 | 350 | 334 | 334 | 340 | 317 | 303 |
| | 436 | 436 | 410 | <i>D</i> 370 | 380 | 392 | 368 | 376 | 376 | 383 | 391 | 376 |
| ⁷ F ₂ | 910 | 910 | 907 | 951 | 950 | 950 | 935 | 936 | 936 | 815 | 942 | 870 |
| | 1020 | 1020 | 1005 | 997 | 997 | 997 | 993 | 985 | 985 | 887 | 980 | 891 |
| | <i>D</i> 1065 | 1065 | 1056 | <i>D</i> 1040 | 1033 | 1033 | 1044 | 1039 | 1039 | 1045 | 1039 | 936 |
| | 1088 | 1088 | 1104 | 1142 | 1144 | 1143 | 1122 | 1116 | 1116 | 940 | 1125 | — |
| ⁷ F ₃ | 1832 | 1832 | 1830 | 1874 | 1879 | 1860 | 1854 | 1855 | 1855 | 1776 | 1859 | 1844 |
| | <i>D</i> 1880 | 1880 | 1881 | 1879 | 1880 | 1880 | 1864 | 1873 | 1873 | 1835 | 1879 | 1928 |
| | 1911 | 1911 | 1911 | <i>D</i> 1904 | 1905 | 1905 | 1906 | 1904 | 1904 | 1910 | 1902 | 1994 |
| | 1941 | 1941 | 1925 | 1919 | 1920 | 1920 | 1910 | 1903 | 1903 | 1863 | 1912 | — |
| | <i>D</i> 1960 | 1960 | 1950 | <i>D</i> 1937 | 1942 | 1951 | 1954 | 1957 | 1957 | 1959 | 1966 | — |
| ⁷ F ₄ | 2752 | 2752 | 2752 | 2725 | 2725 | 2725 | 2701 | 2700 | 2700 | 2700 | 2714 | 2805 |
| | <i>D</i> 2811 | 2801 | 2806 | <i>D</i> 2847 | 2844 | 2846 | 2818 | 2830 | 2830 | 2830 | 2825 | 2840 |
| | 2848 | 2810 | 2850 | 2872 | 2875 | 2879 | 2866 | 2868 | 2868 | 2867 | 2874 | 3023 |
| | 2870 | 2848 | 2888 | 2875 | 2875 | 2875 | 2884 | 2879 | 2879 | 2879 | 2868 | 3040 |
| | 2911 | 2911 | 2923 | 2875 | 2875 | 2875 | 2918 | 2923 | 2923 | 2923 | 2903 | — |
| | <i>D</i> 2997 | 2997 | 2995 | <i>D</i> 2980 | 2986 | 2992 | 2987 | 2988 | 2988 | 2988 | 3000 | — |
| | 3020 | 3127 | 3013 | 3035 | 3046 | 3039 | 3062 | 3063 | 3036 | 3063 | 3060 | — |
| ⁷ F ₅ | <i>D</i> — | 3842 | — | — | — | — | — | — | 3750 | — | — | — |
| | — | 3865 | — | — | — | — | — | — | 3800 | — | — | — |
| | — | 3900 | — | — | — | — | — | — | 3870 | — | — | — |
| | <i>D</i> — | 3971 | — | <i>D</i> — | — | — | — | — | 3870 | — | — | — |
| | <i>D</i> — | 4036 | — | — | — | — | — | — | 3915 | — | — | — |
| | — | 4063 | — | <i>D</i> — | — | — | — | — | 3928 | — | — | — |
| | — | — | — | <i>D</i> — | — | — | — | — | 3949 | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | 4065 | — | — | — | |
| ⁷ F ₆ | — | 4856 | — | — | — | — | — | — | 4867 | — | — | — |
| | <i>D</i> — | 4875 | — | <i>D</i> — | — | — | — | — | 4916 | — | — | — |
| | — | 5031 | — | — | — | — | — | — | 4947 | — | — | — |
| | <i>D</i> — | 5043 | — | — | — | — | — | — | 5050 | — | — | — |
| | — | 5061 | — | <i>D</i> — | — | — | — | — | 5053 | — | — | — |
| | — | 5077 | — | <i>D</i> — | — | — | — | — | 5071 | — | — | — |
| | <i>D</i> — | 5126 | — | <i>D</i> — | — | — | — | — | — | — | — | — |

Tabela 12 – Parâmetros de campo cristalino experimentais (em cm^{-1}) dos elementos da série $TRXO_4$ [16].

| | B_0^2 | B_0^4 | B_4^4 | B_0^6 | B_4^6 | B_2^2 | B_2^4 | B_2^6 | B_6^6 |
|--------------------|---------|---------|-----------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|
| YPO ₄ | 300 | 312 | -701 | -744 | -142 | | | | |
| LuPO ₄ | 200 | 385 | -761 | -744 | -142 | | | | |
| GdAsO ₄ | -24 | 170 | -604 | -854 | 14 | | | | |
| YAsO ₄ | -122 | 206 | -706 | -822 | -13 | | | | |
| LuAsO ₄ | -212 | 206 | -736 | -885 | 17 | | | | |
| GdVO ₄ | -66 | 348 | -769 | -877 | -18 | | | | |
| YVO ₄ | -116 | 380 | -704 | -877 | 19 | | | | |
| LuVO ₄ | -212 | 359 | -710 | -859 | 4 | | | | |
| YNbO ₄ | -281 | -179 | -277-114i | 194 | -196-91i | -94-80i | -13+57i | 73+26i | 47+77i |

Assim como para o LiYF₄ há mais de um trabalho reportando a estruturação de níveis para o YPO₄ e para o YVO₄. Dessa forma os valores apresentados por cada trabalho estão dispostos na Tabela 11. Pelo que pode ser observado, todos os compostos da série apresentam um único sítio opticamente ativo e os picos no espectro de emissão são característicos de uma simetria D_{2d} . É interessante notar que muitos dos níveis de energia observados experimentalmente apresentam valores bem próximos quando comparados entre si no decorrer da série.

Para o YPO₄ é observada basicamente a mesma estruturação de níveis em ambos os trabalhos citados, diferindo-se apenas pela posição de dois níveis do 7F_4 . Para o YVO₄ os trabalhos [16] e [83] possuem os mesmos valores dos níveis de energia com $J \leq 4$. Todavia, comparando os valores obtidos nesses dois trabalhos com os valores obtidos em [85], é possível observar que a discrepância de valores se inicia desde o 7F_1 . Diferentemente do LiYF₄, os valores disponíveis para o YVO₄ se diferem na ordem de dezenas de cm^{-1} , o que torna essa diferença bastante significativa no que diz respeito a análise dos efeitos de campo cristalino.

Embora existam trabalhos mais atuais, serão adotados os resultados obtidos em [82], para o YVO₄, e os resultados obtidos em [83], para o YPO₄. O desdobramento energético da transição $0 - 1$ varia ao longo da série, indo de 0 cm^{-1} até 97 cm^{-1} . Além disso, é notado que para alguns componentes da série, há uma inversão na posição dos subníveis de energia duplamente degenerados da transição $0 - 1$. Assim como a posição energética dos níveis de energia, observa-se uma significativa discrepância nos PCC_f disponíveis na literatura para estes dois compostos.

São esperados, para uma simetria D_{2d} apenas cinco PCC, B_0^2 , B_0^4 , B_4^4 , B_0^6 , e B_4^6 , Tabela 12. Além disso, é possível observar a existência de um determinado padrão nos valores dos PCC_f ao longo da série $TRXO_4$. Todavia, devido a distorção apresentada pelo sítio opticamente ativo, o

YNbO₄ apresenta, além dos PCC esperados, os PCC com $q = 2$ e 6 , e as partes imaginárias dos parâmetros com $q \neq 0$, Tabela 12. Os parâmetros apresentados para o YNbO₄ são os PCC _{p} através do MENN, uma vez que não existem relatos de PCC, para esta estrutura, disponíveis na literatura.

5.2 Aprimoramentos do MENN

Através da análise dos resultados apresentados pelo MENN na sua forma original e com a aplicação do método em novos sistemas, foi possível identificar e apontar uma série de fatores que não permitiam uma sistematização do método e deixava-o bastante dependente dos resultados experimentais. Dessa maneira, conforme proposto por Oliveira *et al.*, [44], algumas modificações referentes à aplicação do MENN devem ser levadas em consideração com o propósito de se obter previsão, da interação do campo cristalino em compostos contendo európio, sistemática e mais independente do dados experimentais. São elas:

(i) Sejam os raios iônicos dos PV (O, F, Cl, N, Br, etc.) maiores que o raio iônico do IC, o sinal negativo deve ser utilizado na equação 3.25;

$$\beta = \frac{1}{1 - \rho},$$

(ii) O sinal do parâmetro B_0^2 consiste em um indicador da posição do subnível duplamente degenerado do 7F_1 ;

(iii) Os compostos que possuem baixa simetria no sítio opticamente ativo e que apresentarem um ΔE_1 menor que 350 cm^{-1} podem ser considerados compostos que possuem uma alta simetria levemente distorcida (pseudosimetria);

(iv) O íon trivalente percebe a sua primeira vizinhança química simplesmente como meras cargas negativas, independentemente da espécie química que a compõe.

A consideração (i) além de permitir a previsão de fatores de carga dentro de um intervalo consideravelmente razoável, ou seja, menor que a valência do PV, ressalta o fato de que a carga de ligação está localizada em uma região mais próxima do IC e não do PV. Além disso, entra em conflito com as atribuições iniciais do SOM, uma vez que, conforme relatado na literatura, a utilização de um sinal positivo na equação do β para oxigênio na primeira vizinhança [20], gera fatores de

carga maiores que a própria valência do íon [35], o que não faz muito sentido do ponto de vista químico.

A consideração (ii) introduz o parâmetro B_0^2 como parte componente das condições de contorno a serem satisfeitas com aplicação do MENN, e é baseada na análise da expressão algébrica dos subníveis de energia do 7F_1 apresentados por Gorller [28]. Através das expressões

$$E_0 \simeq 0,49 \cdot \overline{U^2} \cdot B_0^2$$

e

$$E_{\pm 1} \simeq -1,00 \cdot \overline{U^2} \cdot B_0^2 \pm 1,14 \cdot \overline{U^2} \cdot B_2^2,$$

é imediata a interpretação de que o sinal do parâmetro B_0^2 determina se o subnível duplamente degenerado apresenta a maior ou a menor energia dentre os subníveis de energia do citado nível.

Para o caso de sistemas cuja simetria do sitio opticamente ativo permita a existência do parâmetro B_2^2 , a posição energética dos níveis degenerados, com relação ao baricentro da transição, também são determinadas apenas pelo parâmetro B_0^2 . A única possibilidade de que o parâmetro B_2^2 determine a posição desses níveis é assumindo um valor que ultrapasse 14% o valor do parâmetro B_0^2 . Dessa maneira é possível coibir a influência do parâmetro B_0^2 no sinal do valor energético do nível, fato sobre o qual ainda não se tem relatos disponíveis na literatura.

A consideração (iii) é um procedimento usualmente conhecido como método da simetria descendente e parte do pressuposto de que se o desdobramento não alcança um valor acima do supracitado a influência do parâmetro B_1^2 no desdobramento do nível é insignificante se comparada com as dos parâmetros B_0^2 e B_2^2 [28].

A quarta e última consideração, (iv), tem uma grande contribuição na otimização da aplicabilidade do MENN, haja vista que dessa maneira a equivalência entre os PV para a ser independente da espécie química do PV, permitindo assim uma consideração mais fácil da pseudosimetria.

Além das considerações supracitadas outros aprimoramentos puderam ser desenvolvidos com a aplicação do MENN em outros sistemas. A fim de tornar o método cada vez mais independente dos valores experimentais e com o intuito de desenvolver um método de verificação de resultados mais preciso e compreensível, foi dada ênfase ao desenvolvimento e obtenção das soluções algébricas da dos determinantes seculares das matrizes energéticas para os níveis 7F_J do Eu^{3+} . Através

destas soluções é possível, não apenas realizar a verificação dos resultados obtidos com a aplicação do MENN, como também a verificação dos valores fenomenológicos dos parâmetros de campo cristalino disponíveis na literatura (este estudo já se encontra em fase inicial).

5.2.1 Soluções algébricas dos determinantes seculares das matrizes energéticas para os níveis 7F_J do Eu^{3+}

Nesta subseção, serão tratadas as soluções algébricas dos determinantes seculares das matrizes energéticas, e ao final dela estão apresentados os resultados obtidos para a verificação dos parâmetros de campo cristalino disponíveis na literatura levando em consideração a posição energética dos níveis de energia do 7F_1 para três compostos diferentes, os quais não foram computados como compostos estudados, uma vez que foram coletados apenas os valores dos parâmetros de campo cristalino fenomenológicos B_q^2 e o valor da posição energética dos subníveis de energia do 7F_1 , e em seguida comparados com os valores de campo cristalino previstos através das soluções algébricas. Esta verificação foi feita apenas para mostrar que as soluções previam resultados em concordância com os disponíveis na literatura.

A interação do campo cristalino pode ser representada através de elementos de matriz, os quais compõem uma matriz geral que representa toda a energia de interação do sistema. O fato destes elementos serem definidos, em parte, pelos harmônicos esféricos, os quais são subconjuntos de um conjunto completo, permite que a matriz total seja dividida em submatrizes. Assim, a resolução dos determinantes seculares podem ser resolvidos para cada subconjunto de forma independente, neste caso, para sistemas com simetria D_{2d} , cujas matrizes energéticas correspondem aos níveis com $J = 1, 2, 3$, e 4 do 7F_J do Eu^{3+} . Permitindo assim, uma relação direta entre a posição do subnível energético e os parâmetros de campo cristalino (PCC).

Oliveira [46] desenvolveu um algoritmo computacional capaz de calcular os símbolos $3 - j$, Apêndice A, e, conseqüentemente, os elementos de matriz de todos os níveis 7F_J ($J = 1 \dots 4$), conforme introduzido na seção 3.2. As soluções para $J = 5$ e $J = 6$, podem também ser obtidas, contudo, atualmente o custo computacional é muito elevado devido à complexidade dos elementos e o tamanho dos determinantes seculares 11×11 e 13×13 , respectivamente.

5.2.2 Soluções analíticas do determinante secular para o 7F_1

$$E_{10} = \frac{\sqrt{6}}{3} k_{19} B_0^2 \quad (5.1)$$

$$E_{11} = \frac{\sqrt{6}}{6} k_{19} B_0^2 + k_{19} B_2^2 \quad (5.2)$$

$$E_{12} = \frac{\sqrt{6}}{6} k_{19} B_0^2 - k_{19} B_2^2 \quad (5.3)$$

$$\text{com } k_{19} = \frac{14}{5\sqrt{21}} \overline{U1}^2 \text{ e } \overline{UJ}^k = \langle l^n \gamma S L J | |U^k| |l'^n \gamma' S' L' J' \rangle.$$

5.2.3 Soluções analíticas do determinante secular para o 7F_2

$$E_{20} = \sqrt{6} k_6 B_0^2 + \frac{\sqrt{10}}{5} k_7 B_0^4 \quad (5.4)$$

$$E_{21} = \frac{\sqrt{2}}{2} k_6 B_0^2 - \frac{2\sqrt{10}}{15} k_7 B_0^4 \quad (5.5)$$

$$E_{22} = -\sqrt{2} k_6 B_0^2 + \frac{\sqrt{10}}{30} k_7 B_0^4 + \frac{\sqrt{7}}{3} k_7 B_4^4 \quad (5.6)$$

$$E_{23} = -\sqrt{2} k_6 B_0^2 + \frac{\sqrt{10}}{30} k_7 B_0^4 - \frac{\sqrt{7}}{3} k_7 B_4^4 \quad (5.7)$$

$$\text{com } k_6 = \frac{14}{5\sqrt{21}} \overline{U2}^2 \text{ e } k_7 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{11}} \overline{U2}^4.$$

5.2.4 Soluções analíticas do determinante secular para o 7F_3

$$E_{30} = \frac{2\sqrt{15}}{15} k_{20} B_0^2 - \frac{\sqrt{14}}{7} k_{21} B_0^4 + \frac{10\sqrt{21}}{21} k_{22} B_0^6 \quad (5.8)$$

$$E_{31} = \frac{\sqrt{14}}{6} k_{21} B_0^4 - \frac{\sqrt{21}}{7} k_{22} B_0^6 + \frac{\sqrt{5}}{3} k_{21} B_4^4 + \sqrt{6} k_{22} B_4^6 \quad (5.9)$$

$$E_{32} = \frac{\sqrt{14}}{6} k_{21} B_0^4 - \frac{\sqrt{21}}{7} k_{22} B_0^6 - \frac{\sqrt{5}}{3} k_{21} B_4^4 - \sqrt{6} k_{22} B_4^6 \quad (5.10)$$

$$E_{33} = \frac{\sqrt{15}}{30} k_{20} B_0^2 - \frac{\sqrt{14}}{21} k_{21} B_0^4 + \frac{4\sqrt{21}}{21} k_{22} B_0^6 + \frac{1}{210} \sqrt{X_1 + X_2} \quad (5.11)$$

$$E_{34} = \frac{\sqrt{15}}{30} k_{20} B_0^2 - \frac{\sqrt{14}}{21} k_{21} B_0^4 + \frac{4\sqrt{21}}{21} k_{22} B_0^6 - \frac{1}{210} \sqrt{X_1 + X_2} \quad (5.12)$$

com

$$\begin{aligned} X_1 &= 11760 (k_{20} B_0^2)^2 + 350 (k_{21} B_0^4)^2 + 25725 (k_{22} B_0^6)^2 + 14700 (k_{21} B_4^4)^2 \\ &\quad + 110250 (k_{22} B_4^6)^2, \\ X_2 &= -280\sqrt{210} k_{20} k_{21} B_0^2 B_0^4 + 2450\sqrt{6} k_{21} k_{22} B_0^4 B_0^6 - 5880\sqrt{35} k_{20} k_{22} B_0^2 B_0^6 \\ &\quad + 14700\sqrt{30} k_{21} k_{22} B_4^4 B_4^6, \\ k_{20} &= \frac{14}{7\sqrt{15}} \overline{U} 3^2, \quad k_{21} = \frac{\sqrt{7}}{11} \overline{U} 3^4 \mathbf{e} \quad k_{22} = \frac{70}{143\sqrt{21}} \overline{U} 3^6. \end{aligned}$$

5.2.5 Soluções analíticas do determinante secular para o 7F_4

$$E_{40} = \frac{-14\sqrt{5}}{15} k_{12} B_0^2 + \frac{7\sqrt{2}}{3} k_{13} B_0^4 - \frac{2\sqrt{5}}{15} k_{14} B_0^6 \quad (5.13)$$

$$\begin{aligned} E_{41} &= \frac{4\sqrt{5}}{15} k_{12} B_0^2 - \frac{11\sqrt{2}}{6} k_{13} B_0^4 - \frac{11\sqrt{5}}{15} k_{14} B_0^6 \\ &\quad + \frac{1}{5} \sqrt{70 (k_{14} B_4^6)^2 + 350\sqrt{2} k_{34} B_4^4 B_4^6 + 875 (k_{13} B_4^4)^2} \end{aligned} \quad (5.14)$$

$$\begin{aligned} E_{42} &= \frac{4\sqrt{5}}{15} k_{12} B_0^2 - \frac{11\sqrt{2}}{6} k_{13} B_0^4 - \frac{11\sqrt{5}}{15} k_{14} B_0^6 \\ &\quad - \frac{1}{5} \sqrt{70 (k_{14} B_4^6)^2 + 350\sqrt{2} k_{34} B_4^4 B_4^6 + 875 (k_{13} B_4^4)^2} \end{aligned} \quad (5.15)$$

$$E_{43} = \frac{-2\sqrt{5}}{15} k_{12} B_0^2 + \frac{8\sqrt{2}}{3} k_{13} B_0^4 + \frac{4\sqrt{5}}{15} k_{14} B_0^6 + \frac{1}{15} \sqrt{X_3 + X_4} \quad (5.16)$$

$$E_{44} = \frac{-2\sqrt{5}}{15} k_{12} B_0^2 + \frac{8\sqrt{2}}{3} k_{13} B_0^4 + \frac{4\sqrt{5}}{15} k_{14} B_0^6 - \frac{1}{15} \sqrt{X_3 + X_4} \quad (5.17)$$

$$E_{45} = \frac{31\sqrt{5}}{220} k_{12} B_0^2 - \sqrt{2} k_{13} B_0^4 + \frac{4\sqrt{5}}{15} k_{14} B_0^6 + \frac{1}{660} \sqrt{X_5 + X_6} \quad (5.18)$$

$$E_{46} = \frac{31\sqrt{5}}{220} k_{12} B_0^2 - \sqrt{2} k_{13} B_0^4 + \frac{4\sqrt{5}}{15} k_{14} B_0^6 - \frac{1}{660} \sqrt{X_5 + X_6} \quad (5.19)$$

com

$$\begin{aligned}
X_3 &= 720 (k_{12} B_0^2)^2 + 50 (k_{13} B_0^4)^2 + 180 (k_{14} B_0^6)^2 + 4900 (k_{13} B_4^4)^2 + 1800 (k_{14} B_4^6)^2, \\
X_4 &= 120\sqrt{210} k_{12} k_{13} B_0^2 B_0^4 + 60\sqrt{10} k_{13} k_{14} B_0^4 B_0^6 + 720\sqrt{35} k_{12} k_{14} B_0^2 B_0^6 \\
&\quad - 4200\sqrt{2} k_{13} k_{14} B_4^4 B_4^6, \\
X_5 &= 305045 (k_{12} B_0^2)^2 + 5445000 (k_{13} B_0^4)^2 + 196020 (k_{14} B_0^6)^2 + 11858000 (k_{13} B_4^4)^2 \\
&\quad + 43560 (k_{14} B_4^6)^2, \\
X_6 &= 815100\sqrt{10} k_{12} k_{13} B_0^2 B_0^4 - 653400\sqrt{10} k_{13} k_{14} B_0^4 B_0^6 + 489060 k_{12} k_{14} B_0^2 B_0^6 \\
&\quad - 1016400\sqrt{2} k_{13} k_{14} B_4^4 B_4^6, \\
k_{12} &= \frac{2}{\sqrt{165}} \overline{U4}^2, \quad k_{13} = \frac{\sqrt{2}}{143} \overline{U4}^4 \text{ e } k_{14} = \frac{70}{\sqrt{429429}} \overline{U4}^6.
\end{aligned}$$

A fim de validar a aplicabilidade dessas soluções foram tomados os valores energéticos dos subníveis de energia do 7F_1 para três compostos que dispunham de parâmetros de campo cristalino fenomenológicos disponíveis na literatura. Foram então adotados os seguintes compostos: LiYF₄ [89], Eu:GGG [98] e YAIG:Eu³⁺ [99]. De posse dos valores das posições energéticas dos subníveis de energia, os valores de B_0^2 e B_2^2 foram variados nas soluções algébricas a fim de reproduzir os valores fenomenológicos, obtendo assim, para esses três sistemas resultados bastante satisfatórios. Todos os parâmetros de campo cristalinos obtidos concordam com os valores fenomenológicos, com exceção do parâmetro B_2^2 do composto Eu:GGG. Independente desse resultado em específico, foi possível verificar a aplicabilidade das soluções algébricas na determinação e verificação dos PCC para sistemas contendo íons Eu³⁺ [46].

5.2.6 Recobrimento das funções de onda dos íons interagentes (ρ_j)

Segundo disponível na literatura [30] o recobrimento das funções de onda dos íons interagentes (ρ_j) é determinado pela equação 3.24. Através desta equação é observado que a potência que acompanha a razão entre a menor distância Ln-PV e a distância do j -ésimo PV possui valor 3, 5. Todavia, esse valor é obtido para o caso em que estejam sendo consideradas as ligações de Van der Waals, uma vez que $\frac{dV'}{dR} = -\frac{7V'}{R}$ [100].

É sabido que para a interação entre o íon lantanídeo e seus primeiros vizinhos deve ser levada uma interação coulombiana. Dessa maneira, através dos resultados experimentais em sistemas com alta pressão, tem-se que $\frac{dV'}{dR} = -\frac{V'}{R}$ [100]. Assim, sendo o potencial V' dado por

$$V' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 \cdot q_2}{R'},$$

logo,

$$\frac{dV'}{dR} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 \cdot q_2}{R'^2} = -\frac{V'}{R'}.$$

Desenvolvendo a equação,

$$\frac{dV'}{V'} = -\frac{dR'}{R'} \Rightarrow \ln V'|_{V'_0}^{V'} = -\ln R'|_{R'_0}^{R'},$$

então,

$$\ln \left(\frac{V'}{V'_0} \right) = -\ln \left(\frac{R'}{R'_0} \right) = \ln \left(\frac{R'_0}{R'} \right),$$

de forma que,

$$V' = V'_0 \cdot \left(\frac{R'_0}{R'} \right).$$

Como V' é proporcional a ρ^2 [100], obtém-se que

$$\rho^2 = \rho_0^2 \cdot \left(\frac{R'_0}{R'} \right),$$

ou ainda,

$$\rho = \rho_0 \cdot \left(\frac{R'_0}{R'} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5.20)$$

Desta maneira, fica evidente que o expoente a ser utilizado na determinação do valor de ρ_j dever ser $n = 0,5$ ao invés do valor sugerido pela literatura. Este novo valor será adotado para a realização dos cálculos e previsão da interação do campo cristalino nos materiais estudados.

5.2.7 Carga total do íon Eu^{3+} (g_{Eu})

Através da admissão das condições de equilíbrio do sítio opticamente ativo, a carga efetiva do IC tornou-se um fator limitador muito importante na determinação dos fatores de carga. Dessa maneira a terceira consideração do MENN foi restabelecida. Sabendo que a carga total de ligação

não é sempre a mesma para todos os compostos, foi proposta uma forma de determinar a essa carga levando em consideração as propriedades estruturais do sistema. A terceira consideração do MENN pode então ser reescrita como segue

A soma dos fatores de carga deve ser igual a carga efetiva do IC.

Tomando como base a equação da carga efetiva do Eu^{3+} em complexos, proposta por Batista-Longo [32], foi possível propor um modo de determinar a carga efetiva total de ligação, a qual deverá corresponder à carga efetiva do európio trivalente. A dependência será determinada em função da distância ao núcleo do íon európio, de forma que o ponto de partida consiste na seguinte equação

$$g(r)_{Eu} = 3 + 14e^{-Ar^2}, \quad (5.21)$$

com $A = 0.5 \text{ a.u.}^{-2}$ e r a distância ao IC.

5.2.8 Distância ao íon central (R_T) a partir da qual g_{Eu} deve ser determinada

A determinação da distância ao íon central (R_T) também é uma implementação ao método. A fim de poder corroborar com a variação da carga efetiva total de acordo com o composto estudado, foi introduzida a dependência com o número de coordenação da primeira vizinhança e o tipo de ligante que a compõe. Embora o IC veja os PV de forma como meras cargas negativas, é importante ressaltar que deve haver uma forte contribuição na carga efetiva total de ligação, do európio, por parte da espécie química do seu ligante. A diferença na valência do PV e no raio iônico podem influenciar não somente a distância de ligação Eu-PV, como também determinar a distorção de simetria no sítio opticamente ativo através da repulsão eletrostática entre os íons. Isso leva a uma variação da distância média Eu-PV, que por sua vez irá influenciar na carga efetiva total sentida pelos elétrons.

Considerando a dependência com o número de coordenação e a espécie química dos íons ligantes (tanto IC quanto PV), foi desenvolvida uma equação para determinação da distância R_T . Segundo Shannon [101], há uma variação do raio iônico do íon em função do seu número de coor-

denação do íon. Além disso, é possível afirmar que a carga de ligação está em compreendida em uma região delimitada pelo raio atômico e o raio iônico do IC, conforme ilustrado na Figura 15.

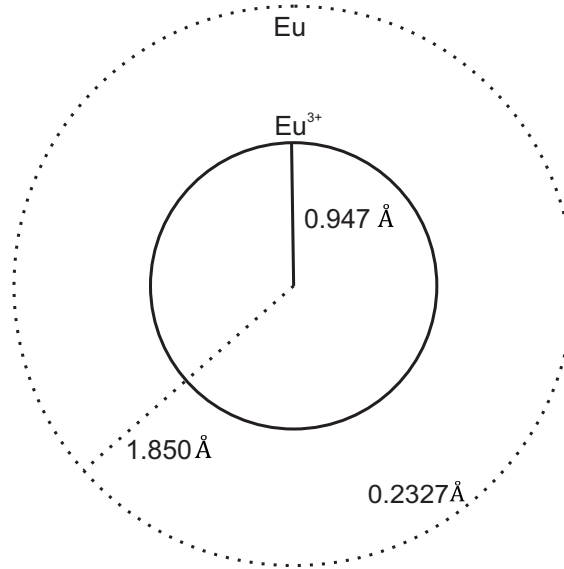


Figura 15 – Diferença radial entre Eu e Eu^{3+} .

A escolha desses valores baseou-se primeiramente na necessidade limites para a posição da carga de interação. Por conveniência, foram adotados valores amplamente conhecidos como os raio iônico e o raio atômico dos átomos em análise. Assim, ficou estabelecido o raio atômico como valor máximo para R_T , adotando o IC como sistema referencial, e o raio iônico como valor mínimo para R_T . Esse último parte do pressuposto de que se R_T for menor que o raio iônico do IC, a carga efetiva de ligação estará localizada dentro da blindagem eletrônica formada pelos orbitais 5s e 5p, o que vai de encontro com a teoria do campo cristalino para os íons lantanídeos.

Dessa maneira, uma equação para a obtenção de R_T foi desenvolvida tendo como base a soma da média aritmética (R_i) do raio iônico (R_i) e o raio atômico (R_a) de cada íon interagente. O que corresponde à uma distância média da distância Ln-PV.

$$R_T = R_{t,Eu} + R_{t,PV} \quad \text{com} \quad R_{t,x} = \frac{R_{i,x} + R_{a,x}}{2}. \quad (5.22)$$

Com isso, foi possível construir uma tabela com os diferentes valores de R_T em função do número de coordenação do lantanídeo e dos primeiros vizinhos estudados, Tabela 13. Na mesma tabela também são apresentados os valores da carga efetiva do európio (g_{Eu}) para o referido valor de R_T .

Tabela 13 – Valores de R_T e g_{Eu} para os diferentes números de coordenação do európio e dos primeiros vizinhos.

| Eu ³⁺ | Coord. | O | | F | | Cl | |
|------------------|--------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| | PV | R_T (°) | g_{Eu} | R_T (°) | g_{Eu} | R_T (°) | g_{Eu} |
| VI | II | 2,374 | 3,836 | 2,291 | 4,015 | - | - |
| | III | 2,379 | 3,863 | 2,299 | 3,996 | - | - |
| | IV | 2,389 | 3,801 | 2,304 | 3,985 | - | - |
| | VI | 2,399 | 3,788 | 2,314 | 3,962 | 2,804 | 3,275 |
| | VIII | 2,409 | 3,769 | - | - | - | - |
| VII | II | 2,405 | 3,777 | 2,323 | 3,942 | - | - |
| | III | 2,410 | 3,767 | 2,330 | 2,927 | - | - |
| | IV | 2,420 | 3,750 | 2,335 | 3,917 | - | - |
| | VI | 2,430 | 3,731 | 2,345 | 3,895 | 2,835 | 3,252 |
| | VIII | 2,440 | 3,713 | - | - | - | - |
| VIII | II | 2,433 | 3,726 | 2,351 | 3,883 | - | - |
| | III | 2,438 | 3,717 | 2,358 | 3,868 | - | - |
| | IV | 2,448 | 3,700 | 2,363 | 3,858 | - | - |
| | VI | 2,458 | 3,683 | 2,373 | 3,838 | 2,863 | 3,232 |
| | VIII | 2,468 | 3,666 | - | - | - | - |
| IX | II | 2,460 | 3,679 | 2,378 | 3,829 | - | - |
| | III | 2,465 | 3,671 | 2,385 | 3,815 | - | - |
| | IV | 2,475 | 3,655 | 2,390 | 3,805 | - | - |
| | VI | 2,485 | 3,639 | 2,400 | 3,786 | 2,890 | 3,215 |
| | VIII | 2,495 | 3,623 | - | - | - | - |

Como é possível observar através dos dados apresentados na Tabela 13, o valor de g_{Eu} não varia de forma significativa com o número de coordenação do primeiro vizinho. Tomando como exemplo o európio octacoordenado ligado a um oxigênio, o valor da carga efetiva varia de $3,666 \leq g_{Eu} \leq 3,726$ enquanto a coordenação do oxigênio varia de VIII para II. A diferença entre os valores da carga efetiva total é de 0,06, o que representa uma variação máxima de 0,009 no valor da carga efetiva por número de coordenação do PV.

Por outro lado, se o número de coordenação do PV é mantido fixo, tomando como exemplo um oxigênio tricoordenado, o valor da carga efetiva varia de $3,671 \leq g_{Eu} \leq 3,863$, enquanto o número de coordenação do európio trivalente varia de IX para VI. A diferença entre os dois valores é 0,192, o que representa uma variação máxima de 0,048 no valor da carga efetiva por número de coordenação do IC. O valor dessa variação é da ordem de cinco vezes maior que a taxa de variação da carga efetiva em função do número de coordenação do PV.

Tomando o valor médio de g_{Eu} para ambos os casos e comparando com a taxa de variação da carga, é visto que para a variação do número de coordenação do PV a taxa corresponde a 0,25% do valor total da carga, enquanto que para a variação do número de coordenação do IC a taxa

corresponde a 1,27% do valor total. Embora ambos os valores sejam pequenos demais para serem levados em consideração, é importante ressaltar que a variação do número de coordenação do IC em quatro unidades, irá corresponder há uma variação de pouco mais de 5% no valor final da carga efetiva (para cada PV), o que torna essa contribuição bastante significativa.

Dessa maneira é possível afirmar que a variação do número de coordenação do PV pode ser desconsiderada no que se diz respeito à determinação da carga efetiva do európio trivalente, enquanto que a variação do número de coordenação do IC deve ser levada em consideração. A equação final que determina o valor de g_{Eu} é dada por

$$g_{Eu} = 3 + 14e^{-A \cdot R_T}, \quad \text{com} \quad R_T = R_{t,Eu} + R_{t,PV} \quad e \quad R_{t,x} = \frac{R_{i,x} + R_{a,x}}{2}. \quad (5.23)$$

5.2.9 Determinação do fator de carga de interação g_j do j -ésimo PV

Uma vez estabelecida forma empírica de determinar a carga efetiva total de ligação do európio (g_{Eu}), foi dado início à determinação do fator de carga de interação g_j dos PV que compõem o sítio opticamente ativo do material em estudo. Conforme apresentado na Tabela 13, g_{Eu} varia com o número de coordenação do IC, e a alta flexibilidade da valência do európio permite a este íon compor sítios cuja coordenação varia desde VI até XII, o que retorna uma ampla região de valores para g_{Eu} .

O valor de g_{Eu} decresce com o aumento do número de coordenação do európio, dessa forma o valor mínimo para g_{Eu} foi adotado como a carga de valência do íon, +3 ($R_T \rightarrow \infty$). Supondo uma repartição igualitária da carga de interação entre o európio e seus PV, e assumindo o número máximo de coordenação (XII), obtém-se que o menor valor possível para g_{Eu} corresponde à $g_{Eu,min} = 3/12 = 0,25$. Esse valor independe da espécie química do PV e do número de coordenação do sítio opticamente ativo.

Através dos dados informados na Tabela 13 o máximo valor de g_{Eu} corresponde ao valor obtido quando o número de coordenação é VI e o PV é o flúor ($g_{Eu} = 4,015$). Dessa forma podemos considerar um valor máximo $g_{Eu,max} = 4,015/12 = 0,67 \approx 0,70$ o qual também independe da espécie química e do número de coordenação do sítio. Essa faixa considerada será discutida mais a frente e servirá de condições de contorno para o estudo e identificação do valor ideal da integral de recobrimento (ρ_0) em função da espécie química do PV.

Como mencionado anteriormente, foram selecionadas estruturas que possuíssem sítios opticamente ativos com baixa simetria. Dessa maneira, classificando os PV em grupos de equivalência determinados pelas condições de simetria do sítio, para todas as estruturas foi possível considerar a divisão dos PV em apenas dois grupos distintos. Os PV que pertencem ao mesmo grupo possuem o mesmo fator de carga de interação g_j , reduzindo o número de parâmetros e graus de liberdade do sistema, tornando o modelo mais sistemático. Assim, atribuindo ao grupo 1 um fator de carga g_1 e ao grupo 2 um fator de carga g_2 é possível definir um fator de carga em função do outro, reduzindo ainda mais o número de variáveis a serem trabalhadas no sistema.

Seja o valor da carga total de interação dado por g_{Eu} , e sejam os grupos 1 e 2 compostos por um número NN_1 e NN_2 de PV, respectivamente, tem-se que

$$g_{Eu} = NN_1 \cdot g_1 + NN_2 \cdot g_2,$$

reorganizando,

$$g_2 = \frac{g_{Eu} - NN_1 \cdot g_1}{NN_2}. \quad (5.24)$$

Como pode ser observado g_{Eu} depende apenas do tipo de PV, no número de coordenação do IC. Assim, o método torna-se mais independente dos dados experimentais, e fornece uma maior aplicabilidade. Considerando essa relação de dependência entre os fatores de carga, foi possível estudar não apenas o comportamento de g_j em função da distância Ln-PV, como também a sua relação com ρ_0 , com o desvio médio quadrático dos níveis de energia e com os PCC.

5.3 Aplicações do MENN

Nas próximas subseções estão discutidos os resultados obtidos através dos aprimoramentos apresentados de forma a obedecer uma certa ordem cronológica de desenvolvimento. Inicialmente serão apresentados os resultados obtidos no estudo do comportamento do recobrimento máximo das funções de onda dos íons interagentes, em seguida serão apresentados os resultados obtidos através da previsão dos níveis de energia utilizando as soluções algébricas dos determinantes seculares. A fim de consolidar ainda mais o modelo, será levado em consideração o desvio médio quadrático dos níveis de energia previstos pelo método, quando comparados com os valores experimentais de

energia e fenomenológicos dos PCC. Por fim serão comparados os valores obtidos com os valores disponíveis na literatura a fim de validar os aprimoramentos e a forma de aplicação do MENN para sistemas de alta simetria contendo íons de európio trivalentes.

5.3.1 Estudo do comportamento do recobrimento máximo das funções de onda dos íons ligantes

Nessa etapa será abordada uma análise do comportamento do recobrimento máximo das funções de onda dos íons ligantes. Para a realização desta análise foram selecionados a série TRXO_4 e o cristal LiYF_4 , de forma a caracterizar a influência da composição química da rede cristalina e dos fatores de carga no recobrimento máximo das funções de onda. É importante ressaltar que, nessa parte inicial da análise não foram levadas em consideração os valores dos desvios médios quadráticos nem a determinação de um fator de carga em função do outro.

Além disso, devido à diferente estrutura do sítio opticamente ativo do YNbO_4 , este foi analisado de maneira independente, com o propósito de apresentar informações adicionais a respeito do comportamento ao longo da série. A introdução do LiYF_4 na análise, tem como propósito comparar o comportamento para sistemas que apresentam uma composição química diferenciada da série, porém, com as mesmas condições de simetria.

Sabe-se que o valor máximo do recobrimento ρ_0 , equação 3.25, atua como um fator modulador dos fatores de carga, e observou-se que esta modulação atua de maneira inversamente proporcional à magnitude dos fatores de carga. Deste modo, como ρ_0 não altera significativamente os valores dos PCC e, conseqüentemente, os desdobramentos energéticos, a fim de obter o valor da carga efetiva do európio, o valor de ρ_0 foi ajustado até que os valores previsto pelo BLIM fossem obtidos através das somas dos g_j .

Na Tabela 14 estão apresentados os valores de ρ_0 mais adequados para a previsão dos valores dos fatores de carga g_1 e g_2 , os quais reproduzem, de maneira bastante satisfatória, a carga efetiva total de ligação prevista pelo BLIM. Na Tabela 15 estão apresentados os valores dos fatores de carga calculados para os compostos estudados, os respectivos valores da carga total calculada e a carga total prevista de acordo com o BLIM. Conforme apresentado na tabela, para todos os compostos estudados, o valor da carga efetiva do IC foi reproduzida com no mínimo uma aproximação de duas casas decimais, indicando que as condições de equilíbrio eletrostático do sítio foram respeitadas na

Tabela 14 – Recobrimento máximo(ρ_0), da distância média experimental Eu-PV (R_m), e da distância teórica Eu-PV (R_t).

| Compostos | ρ_0 | R_m | R_t |
|--------------------|----------|-------|-------|
| LiYF ₄ | 0.080 | 2.271 | 2.358 |
| YPO ₄ | 0.063 | 2.344 | 2.438 |
| LuPO ₄ | 0.062 | 2.305 | 2.438 |
| GdAsO ₄ | 0.066 | 2.396 | 2.438 |
| YAsO ₄ | 0.061 | 2.356 | 2.438 |
| LuAsO ₄ | 0.056 | 2.317 | 2.438 |
| GdVO ₄ | 0.069 | 2.399 | 2.438 |
| YVO ₄ | 0.059 | 2.362 | 2.438 |
| LuVO ₄ | 0.055 | 2.325 | 2.438 |
| YNbO ₄ | 0.030 | 2.364 | 2.438 |

previsão dos fatores de carga, com exceção do YNbO₄.

A análise do composto YNbO₄ forneceu a informação de que nesta matriz o nióbio, o qual é um metal de transição da mesma família do vanádio, ocupa o sítio deste íon e o IC apresenta a mesma coordenação que no YVO₄. Todavia, o YNbO₄ apresenta uma pequena distorção na simetria do sítio de forma que os PV tiveram que ser ordenados em quatro grupos diferentes baseando-se nas distâncias Eu-PV. Além disso, é notado que metade dos oxigênios da primeira vizinhança tem coordenação IV e a outra metade coordenação III [86].

Para que a equivalência entre os PV seja mantida e a primeira consideração do MENN seja obedecida, os dois grupos de PV equivalentes devem ser compostos por dois oxigênios de coordenação III e dois oxigênios de coordenação IV. Isto torna a comparação entre o YNbO₄ e os demais compostos da série YXO₄ inconsistente, uma vez que as condições locais do sítio opticamente ativo

Tabela 15 – Fatores de carga calculados (g_1 e g_2), a carga total calculada (g_{Eu_c}) e carga total prevista de acordo com o BLIM (g_{Eu_t}).

| Compostos | g_1 | g_2 | g_{Eu_c} | g_{Eu_t} |
|--------------------|-------|-------|------------|------------|
| LiYF ₄ | 0.494 | 0.473 | 3.869 | 3.868 |
| YPO ₄ | 0.453 | 0.477 | 3.720 | 3.717 |
| LuPO ₄ | 0.452 | 0.477 | 3.716 | 3.717 |
| GdAsO ₄ | 0.468 | 0.461 | 3.716 | 3.717 |
| YAsO ₄ | 0.473 | 0.457 | 3.720 | 3.717 |
| LuAsO ₄ | 0.474 | 0.455 | 3.716 | 3.717 |
| GdVO ₄ | 0.452 | 0.477 | 3.716 | 3.717 |
| YVO ₄ | 0.455 | 0.474 | 3.716 | 3.717 |
| LuVO ₄ | 0.462 | 0.468 | 3.720 | 3.717 |
| YNbO ₄ | 0.209 | 0.720 | 3.713 | 3.717 |

são totalmente diferentes das condições observadas para os demais compostos.

Devido a essa diferença entre as simetrias, a previsão de fatores de carga resultou em magnitudes bem diferentes e fora do padrão previsto para os outros compostos da série ($g_1 = 0.209$ e $g_2 = 0.720$), e um baixo valor do recobrimento ($\rho = 0.03$), Tabelas 14 e 15. O fato de que a quebra de degenerescência do subnível energético do 7F_1 é da ordem de 20 % do valor total do desdobramento energético do nível, apenas contribuiu para a confirmação de que a simetria do sítio não pode ser considerada uma D_{2d} distorcida e conseqüentemente não pode ser comparada com o comportamento dos demais compostos da série, os quais apresenta uma simetria sem distorção. Todavia, os valores de fatores de carga previstos para este composto reproduziram de maneira satisfatória os desdobramentos energéticos dos níveis 7F_j . Isto resulta no fato de que a simetria do sítio pode ser, no máximo, aproximada para uma D_2 , estando de acordo com Görller e Binnemans [28], tabelas 16 e 17.

A Figura 16 ilustra o comportamento descrito por ρ_0 como função de R_m através dos dados apresentados na Tabela 14, de forma que é possível observar um comportamento, geral e não linear. Entretanto, observa-se a existência de duas tendências diferentes a medida que as matrizes são analisadas por grupos. Uma tendência crescente para os compostos que apresentam o mesmo elemento X ($X = \text{As}, \text{P}$ ou V) em sua matriz e uma tendência decrescente para os compostos que apresentam o mesmo elemento TR em sua matriz, com exceção do Gd.

Para o primeiro grupo é possível observar que o maior recobrimento é previsto para o composto com Gd, seguido pelo Y e por último o Lu, Figura 16. Isto, por sua vez, pode está relacionado com o tamanho do raio iônico do metal a ser dopado na matriz. Estando o európio no sítio de um íon com raio iônico menor, os efeitos de repulsão coulombiana são mais intensos a medida que o raio iônico do íon hospedeiro diminui. Dessa forma, o comportamento do recobrimento das funções de

Tabela 16 – Desdobramentos energéticos calculados e experimentais dos níveis 7F_J ($J = 1, 2, 3$ e 4) e as respectivas razões com os valores experimentais ($R\Delta E_J$) para o YNbO_4 [92].

| | ΔE_1 | ΔE_2 | ΔE_3 | ΔE_4 | $R\Delta E_1$ | $R\Delta E_2$ | $R\Delta E_3$ | $R\Delta E_4$ |
|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Calc. | 112 | 107 | 154 | 139 | 1.09 | 1.63 | 1.02 | 0.59 |
| Exp. | 103 | 66 | 150 | 235 | | | | |

Tabela 17 – Parâmetros de campo cristalino (B_q^k) previstos para o YNbO_4 .

| B_0^2 | B_2^2 | B_0^4 | B_2^4 | B_4^4 | B_0^6 | B_2^6 | B_4^6 | B_6^6 |
|---------|---------|---------|---------|-----------|---------|---------|----------|---------|
| -281 | -94-80i | -176 | -13+57i | -277-114i | 194 | 73-26i | -196-91i | 47+77i |

onda varia juntamente com o raio iônico do íon hospedeiro.

Para o segundo grupo foi observado que o recobrimento tende a diminuir a medida que o íon X da matriz migra de não-metal para metal. Este comportamento, por sua vez, pode está relacionado ao preenchimento da camada N (orbitais 3s, 3p e 3d). Observando a Figura 16, nota-se que o menor recobrimento é obtido para o composto que possui o As em sua matriz, o qual possui o 12 elétrons na camada N, e o maior recobrimento é obtido para o composto que possui o P em sua matriz, o qual não possui nenhum elétron na camada N. Ainda não é possível afirmar que exista, de fato, uma relação entre o preenchimento da camada N e o valor do recobrimento, porém até o presente momento consiste em uma justificativa plausível para este comportamento.

Com exceção do YNbO_4 , é notável a proximidade dos valores dos fatores de carga, e embora as distâncias Ln-PV sejam ligeiramente diferentes, os fatores de carga apresentaram a mesma magnitude para todos os compostos estudados, Figura 17. Isto apenas reforça a consideração (iv) do MENN apresentada na seção 5.2, já que espécies químicas diferentes, apresentam basicamente os mesmos fatores de carga em sítios com a mesma simetria. Além disso, é importante ressaltar que a diferença percentual entre g_1 e g_2 e entre R_1 e R_2 não ultrapassa 10 %, confirmando assim que os resultados previstos para os fatores de carga apresentaram valores fisicamente plausíveis,

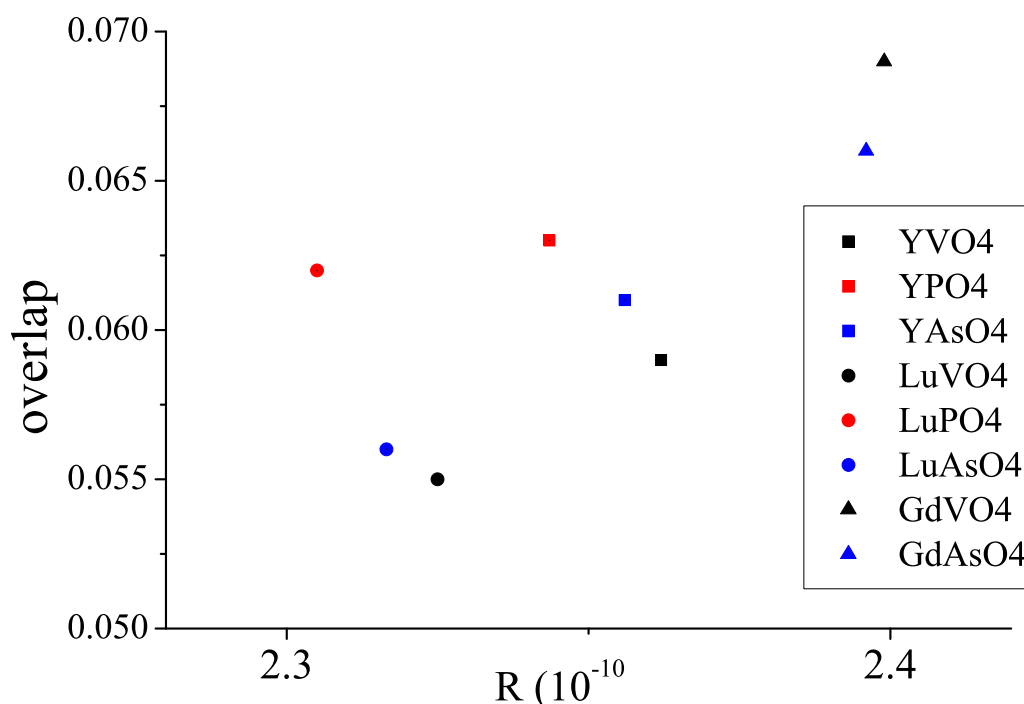


Figura 16 – Relação entre ρ_0 e R_m .

haja vista que, tomando a média dos valores das cargas (médias da maior carga e média da menor carga de cada composto), as variações nos desdobramentos dos níveis de energia não significativas, enfatizando a existência da supracitada consideração.

5.3.2 Previsão da estrutura dos níveis de energia do campo cristalino e seus desdobramentos para os níveis 7F_J

Através dos fatores de carga calculados para os compostos apresentados na Tabela 15 e das equações definidas na subseção 5.2.1 foi possível prever a estrutura dos níveis de energia do campo cristalino e consequentemente os valores dos seus desdobramentos. Com a determinação dos parâmetros de campo cristalino (PCC), a estrutura dos níveis de energia foi prevista e através dela os desdobramentos de campo cristalino. Os valores previstos para os PCC através da aplicação das novas considerações do MENN são bastante próximos aos valores fenomenológicos, com exceção dos parâmetros B_4^6 .

Um ponto interessante a ser discutido é que para todos os compostos, com exceção do LiYF_4 , o sinal dos parâmetros B_0^2 , B_0^4 , B_4^4 , e B_0^6 foram reproduzidos, o que confirma a eficácia do método em prever os PCC para compostos com alta simetria, Tabela 18. Em alguns estudos, os parâmetros de campo cristalino foram previstos, porém não com tamanha precisão, a saber [16, 22, 30, 37].

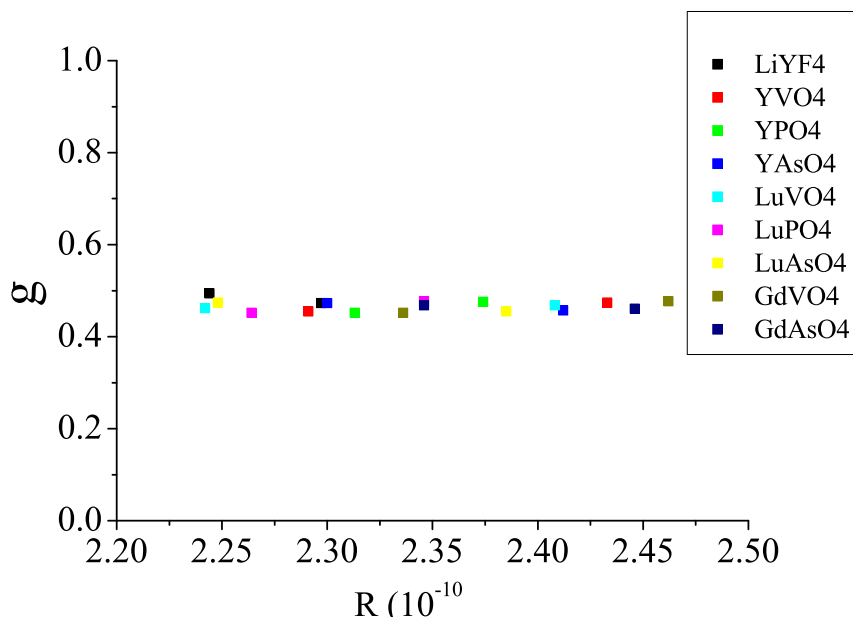


Figura 17 – Fatores de carga obtidos para a série $\text{TRXO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ e o LiYF_4 .

A respeito da previsão da estrutura dos níveis de energia pode-se afirmar que o método também apresentou um resultado bastante satisfatório se comparado a outros modelos, e para determinadas transições, mostrou-se melhor até que os resultados obtidos com os valores de PCC_f (linhas azuis), Figuras 18 - 26. Nestas figuras são apresentados três diferentes estruturas dos níveis de energia. A primeira, em preto, corresponde aos níveis energéticos experimentais obtidos através dos espectros luminescentes dos compostos. A segunda, em vermelho, corresponde à estrutura dos níveis de energia previstos através da aplicação do MENN. E por fim, a terceira, em azul, corresponde à estrutura dos níveis obtida quando os PCC_f são substituídos diretamente nas equações das soluções algébricas dos determinantes seculares das matrizes energéticas apresentadas na seção 5.2.1.

Como pode ser observado nas figuras, pelos valores dos parâmetros de campo cristalino previstos pelo MENN é possível prever os níveis energéticos com uma boa concordância em relação aos níveis energéticos observados experimentalmente. Porém, para todos os compostos estudados os níveis intermediários do 7F_2 foram previstos de maneira invertida. Inicialmente cogitou-se a possibilidade de que a correção para o supracitado problema poderia sanada com a alteração do sinal

Tabela 18 – Parâmetros de campo cristalino (B_q^k) calculados e fenomenológicos em cm^{-1} , e suas respectivas razões com os valores experimentais (RB_q^k) [16, 89].

| Compostos | | B_0^2 | B_0^4 | B_4^4 | B_0^6 | B_4^6 | RB_0^2 | RB_0^4 | RB_4^4 | RB_0^6 | RB_4^6 |
|--------------------|-------|---------|---------|---------|---------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| LiYF ₄ | Calc. | 327 | -727 | 1070 | 39 | 1082 - 127i | 0.936 | 0.998 | 1.164 | 1.114 | 1.330 |
| | Fen. | 349 | -728 | -919 | -35 | -790 + 216i | | | | | |
| YPO ₄ | Calc. | 330 | 262 | -678 | -436 | -6 | 1.10 | 0.84 | 0.97 | 0.59 | 0.05 |
| | Fen. | 300 | 312 | -701 | -744 | -142 | | | | | |
| LuPO ₄ | Calc. | 208 | 261 | -750 | -473 | 11 | 1.04 | 0.68 | 0.99 | 0.64 | 0.08 |
| | Fen. | 200 | 385 | -761 | -744 | -142 | | | | | |
| GdAsO ₄ | Calc. | 0 | 276 | -727 | -441 | 79 | 0.04 | 1.62 | 1.20 | 0.52 | 5.64 |
| | Fen. | -24 | 170 | -604 | -854 | 14 | | | | | |
| YAsO ₄ | Calc. | -92 | 266 | -731 | -435 | 93 | 0.75 | 1.29 | 1.04 | 0.53 | 7.15 |
| | Fen. | -122 | 206 | -706 | -822 | -13 | | | | | |
| LuAsO ₄ | Calc. | -197 | 269 | -735 | -424 | 124 | 0.93 | 1.31 | 1.00 | 0.48 | 7.29 |
| | Fen. | -212 | 206 | -736 | -885 | 17 | | | | | |
| GdVO ₄ | Calc. | -61 | 239 | -712 | -429 | 80 | 0.92 | 0.69 | 0.93 | 0.49 | 4.44 |
| | Fen. | -66 | 348 | -769 | -877 | -18 | | | | | |
| YVO ₄ | Calc. | -143 | 230 | -685 | -406 | 97 | 1.23 | 0.61 | 0.97 | 0.46 | 5.11 |
| | Fen. | -116 | 380 | -704 | -877 | 19 | | | | | |
| LuVO ₄ | Calc. | -252 | 237 | -697 | -388 | 125 | 1.19 | 0.66 | 0.98 | 0.45 | 31.25 |
| | Fen. | -212 | 359 | -710 | -859 | 4 | | | | | |

dos parâmetros de campo cristalino envolvidos com as respectivas transições. Esta alteração seria possível através de um outro conjunto de soluções dos fatores de carga. Todavia, a mudança do sinal do parâmetro B_0^4 por exemplo, implicaria, no mínimo, na mudança de sinal do parâmetro B_0^2 , o que inverteria a posição dos subníveis de energia previstos e inviabilizaria o conjunto de soluções, conforme apresentado na modificação (ii) da seção 5.2.

Observou-se que, para os compostos da série TRXO_4 , uma simples alteração, manual, no sinal do parâmetro B_0^4 resulta na inversão da posição dos subníveis de energia do ${}^7\text{F}_2$ mantendo inalterado o valor do seu ΔE . Além disso, as razões $R\Delta E_J$ para $J = 3$ e 4 sofrem melhorias significativas. Para o YAsO_4 , por exemplo, o $R\Delta E_3$ passa de 2,75 para 1,79 e o $R\Delta E_4$ de 0,64 para 0,78. Já para o YVO_4 , o $R\Delta E_3$ passa de 1,59 para 1,03 e o $R\Delta E_4$ de 0,57 para 0,65.

Contudo, ao prosseguir com o estudo foi possível observar que o real problema deveria estar localizado, não nas previsões realizadas pelo MENN, mas sim em uma previsão equivocada dos PCC_j , que por sua vez culminaria em um ajuste de dados tendencioso. Além disso, embora a alteração do sinal dos parâmetros seja uma alternativa que minimiza as discrepâncias previstas pela metodologia apresentada neste trabalho, a mesma ainda não possui uma fundamentação teórica capaz de justificar-la. Desta forma, é necessário um estudo mais aprofundado a respeito deste

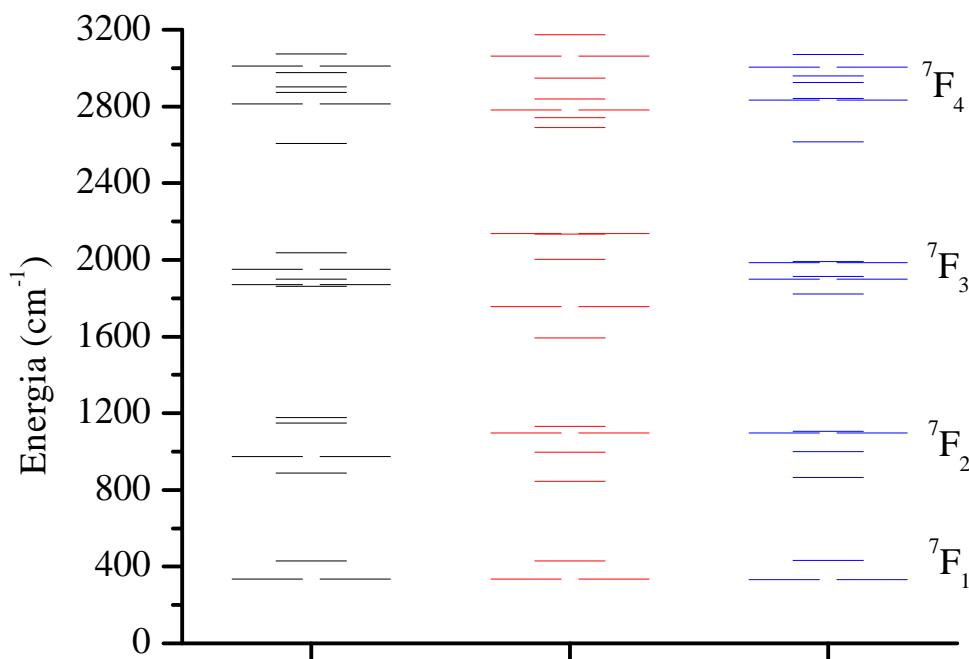


Figura 18 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada (vermelho) e fenomenológica (azul) para o LiYF_4 .

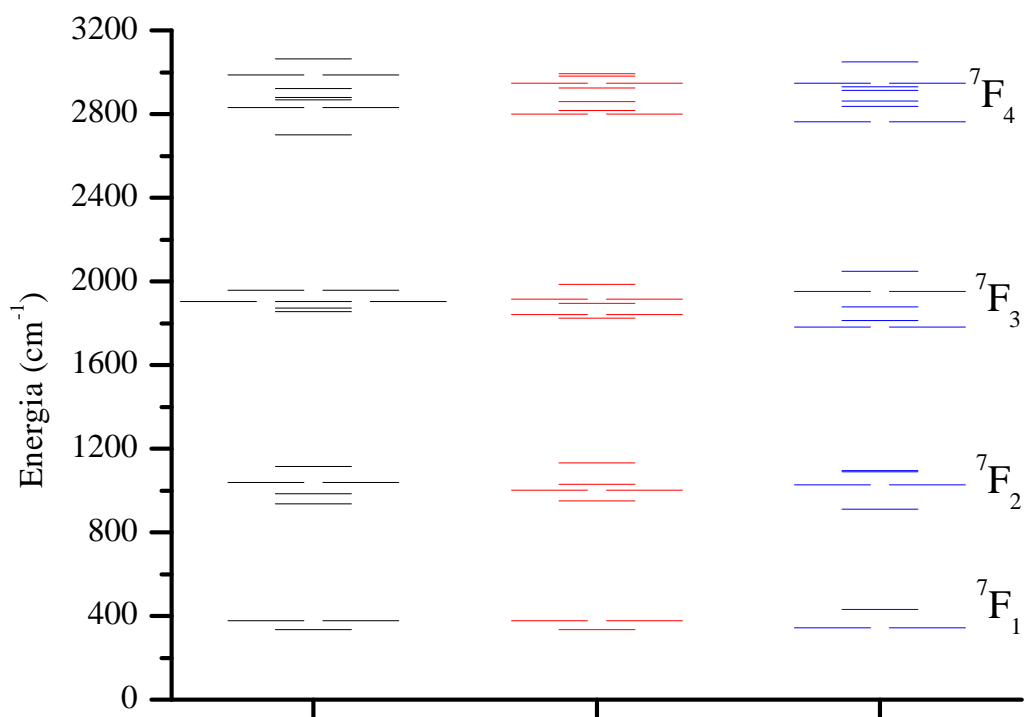


Figura 19 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada (vermelho) e fenomenológica (azul) para o YPO₄.

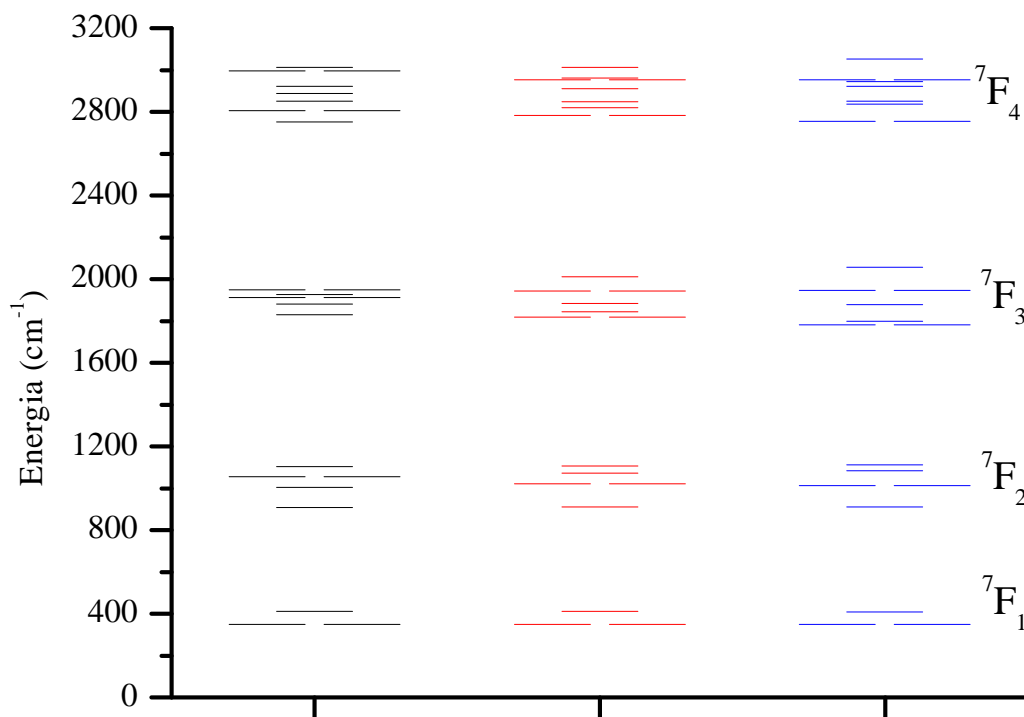


Figura 20 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada (vermelho) e fenomenológica (azul) para o LuPO₄.

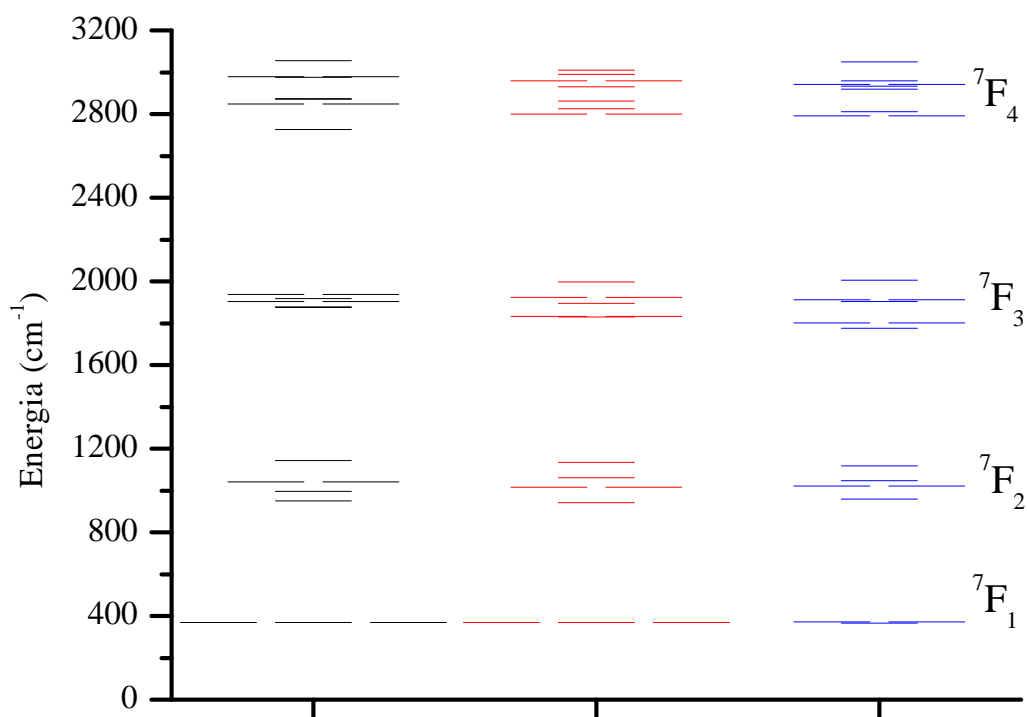


Figura 21 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada (vermelho) e fenomenológica (azul) para o GdAsO₄.

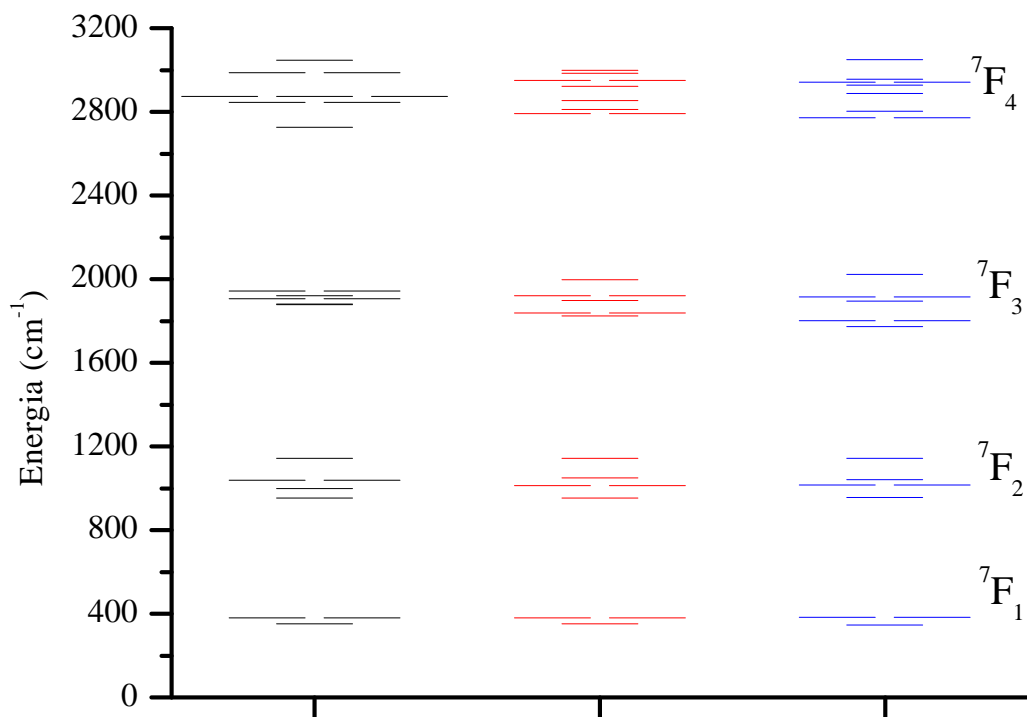


Figura 22 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada (vermelho) e fenomenológica (azul) para o YAsO₄.

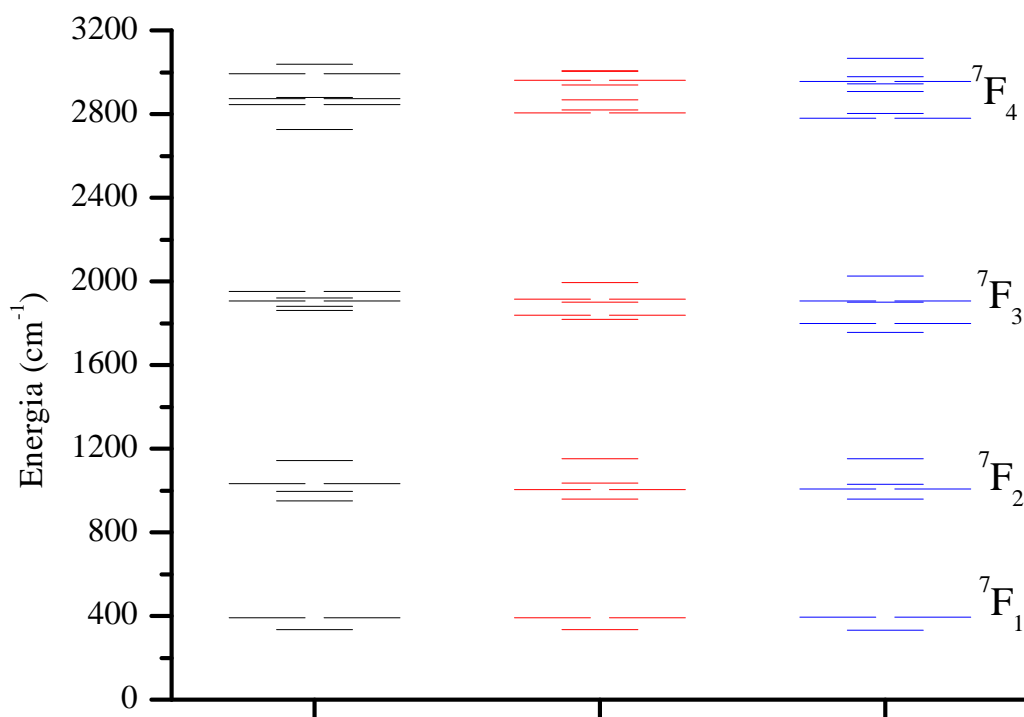


Figura 23 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada (vermelho) e fenomenológica (azul) para o LuAsO₄.

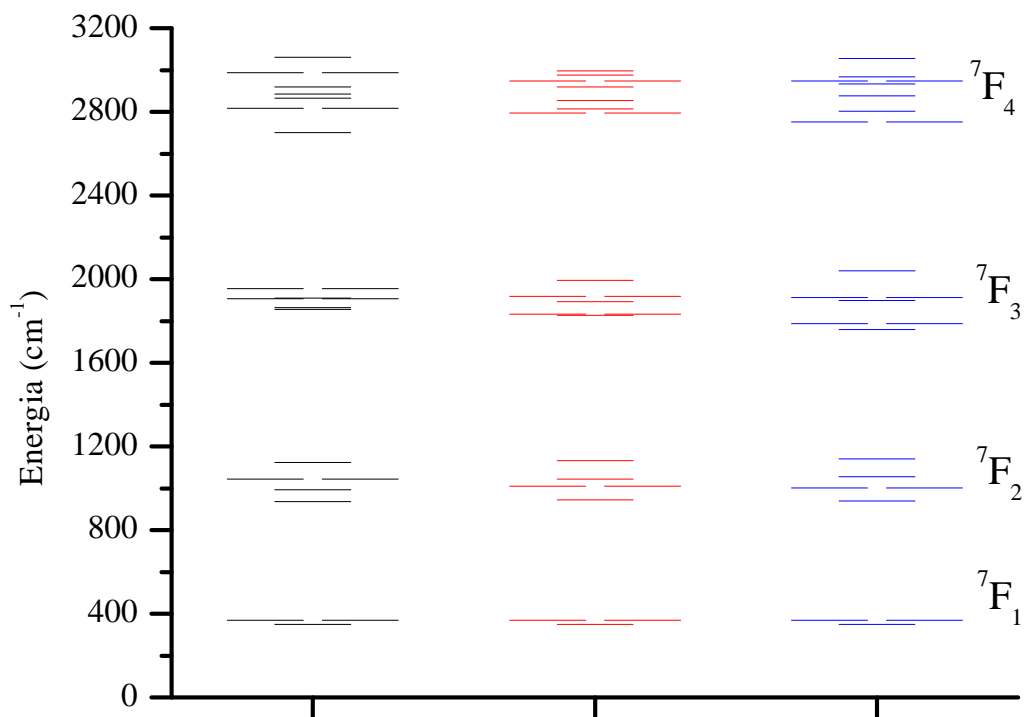


Figura 24 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada (vermelho) e fenomenológica (azul) para o GdVO₄.

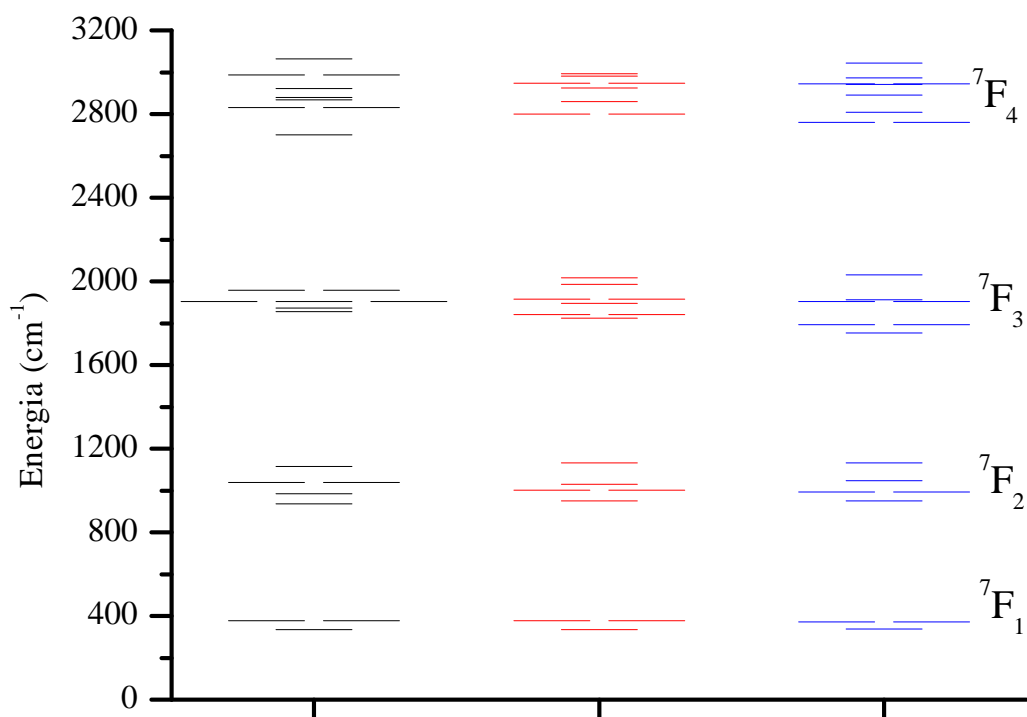


Figura 25 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada (vermelho) e fenomenológica (azul) para o YVO₄.

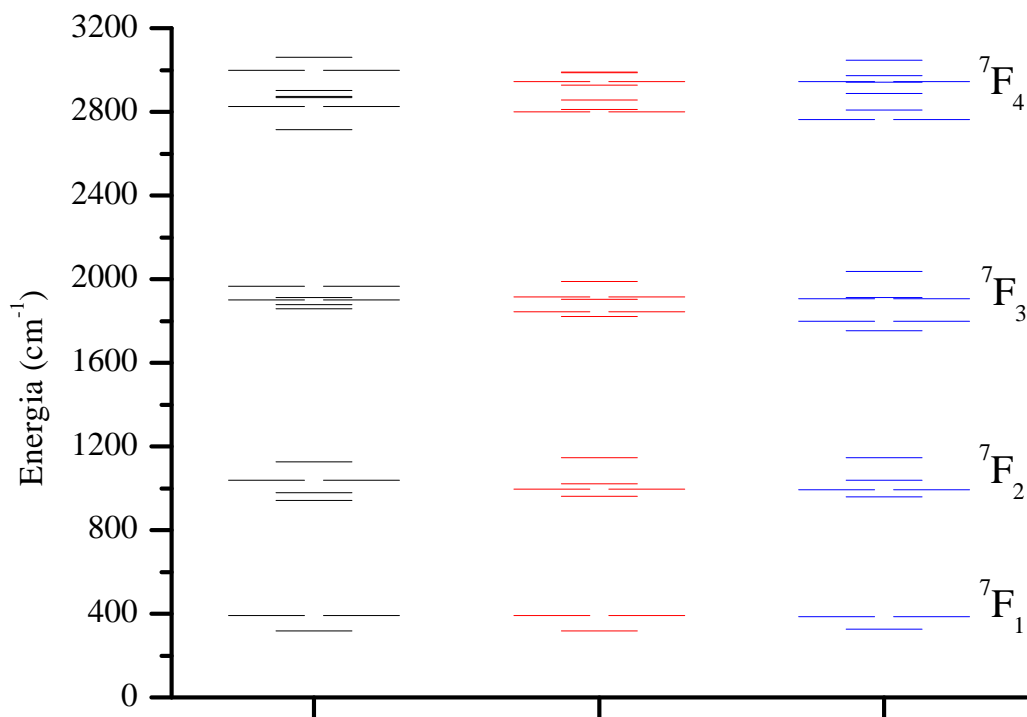


Figura 26 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada (vermelho) e fenomenológica (azul) para o LuVO₄.

procedimento.

Comparando os resultados obtidos através do MENN com os resultados obtidos quando os PCC_f são substituídos nas equações energéticas obtidas na seção 5.2.1, nota-se que há uma melhora na previsão do ΔE do 7F_3 porém há uma piora no ΔE do 7F_4 . Uma comparação quantitativa destes desdobramentos é apresentada na Tabela 19, e embora o MENN não consiga obter resultados excelentes para os níveis ${}^7F_{3,4}$, esta é a primeira vez que um método simples é aplicado, juntamente com um modelo não paramétrico, em compostos contendo íons Eu^{3+} e apresenta resultados tão satisfatórios, tanto para os PCC quanto para os ΔE . Além de que, a previsão da estrutura dos níveis de energia foi obtida sem a consideração dos parâmetros de íon livre.

Tabela 19 – Desdobramentos energéticos calculados, fenomenológicos e experimentais dos níveis 7F_J ($J = 1, 2, 3$ e 4) e as respectivas razões com os valores experimentais ($R\Delta E_J$) [16,89].

| Compostos | | ΔE_1 | ΔE_2 | ΔE_3 | ΔE_4 | $R\Delta E_1$ | $R\Delta E_2$ | $R\Delta E_3$ | $R\Delta E_4$ |
|--------------------|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| LiYF ₄ | Calc. | 96 | 281 | 195 | 472 | 1,00 | 1,00 | 1,47 | 0,96 |
| | Fen. | 103 | 241 | 62 | 457 | 1,07 | 0,86 | 0,34 | 0,98 |
| | Exp. | 96 | 281 | 179 | 468 | | | | |
| YPO ₄ | Calc. | 97 | 178 | 77 | 213 | 1,00 | 1,00 | 0,60 | 0,79 |
| | Fen. | 88 | 178 | 100 | 286 | 0,91 | 1,00 | 0,78 | 1,07 |
| | Exp. | 97 | 178 | 128 | 268 | | | | |
| LuPO ₄ | Calc. | 61 | 197 | 80 | 230 | 1,00 | 1,00 | 0,67 | 0,88 |
| | Fen. | 59 | 200 | 105 | 297 | 0,97 | 1,02 | 0,88 | 1,14 |
| | Exp. | 61 | 197 | 120 | 261 | | | | |
| GdAsO ₄ | Calc. | 0 | 191 | 66 | 210 | 1,00 | 1,00 | 1,05 | 0,68 |
| | Fen. | 7 | 159 | 79 | 260 | | 0,83 | 1,26 | 0,84 |
| | Exp. | 0 | 191 | 63 | 310 | | | | |
| YAsO ₄ | Calc. | 27 | 192 | 63 | 207 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 0,64 |
| | Fen. | 36 | 185 | 90 | 277 | 1,33 | 0,96 | 1,42 | 0,86 |
| | Exp. | 27 | 192 | 63 | 321 | | | | |
| LuAsO ₄ | Calc. | 58 | 193 | 72 | 201 | 1,00 | 1,00 | 0,79 | 0,64 |
| | Fen. | 62 | 193 | 97 | 288 | 1,07 | 1,00 | 1,06 | 0,92 |
| | Exp. | 58 | 193 | 91 | 314 | | | | |
| GdVO ₄ | Calc. | 18 | 187 | 69 | 204 | 1,00 | 1,00 | 0,69 | 0,57 |
| | Fen. | 19 | 202 | 102 | 302 | 1,06 | 1,08 | 1,02 | 0,84 |
| | Exp. | 18 | 187 | 100 | 361 | | | | |
| YVO ₄ | Calc. | 42 | 180 | 65 | 191 | 1,00 | 1,00 | 0,64 | 0,53 |
| | Fen. | 34 | 185 | 102 | 285 | 0,81 | 1,03 | 1,00 | 0,79 |
| | Exp. | 42 | 180 | 102 | 363 | | | | |
| LuVO ₄ | Calc. | 74 | 183 | 69 | 187 | 1,00 | 1,00 | 0,64 | 0,54 |
| | Fen. | 62 | 186 | 105 | 283 | 0,84 | 1,02 | 0,98 | 0,82 |
| | Exp. | 74 | 183 | 107 | 346 | | | | |

5.3.3 Consideração do desvio médio quadrático como agente moderador das previsões obtidas através do método

Nessa última etapa foi considerado um ente estatístico bastante utilizado na previsão dos níveis experimentais, o desvio médio quadrático, levando em consideração o desdobramento gerado pela influência do campo cristalino. O desvio médio quadrático serve como um indicador da acuracidade dos resultados previstos, no referido caso, a qualidade da previsão energética do modelo, sendo uma peça fundamental até na determinação dos parâmetros de campo cristalino fenomenológicos (PCC_f). O desvio médio quadrático foi adaptado da ref. [89] e é dado pela expressão

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (E_{exp} - E_{cal})^2}{N}}. \quad (5.25)$$

E_{exp} é a posição experimental do nível, E_{cal} é a posição calculada do nível, e N o número de níveis observados experimentalmente e utilizados no ajuste.

De posse dos valores fenomenológicos dos PCC para cada material, esses foram aplicados nas matrizes energéticas a fim de obter os valores dos níveis de energia previstos com estes PCC_f . Em seguida, os valores obtidos para os níveis de energia foram comparados com os experimentais. É importante ressaltar que para cada subgrupo (cada J), os valores previstos foram colocados em ordem crescente, de forma a ser possível a comparação de cada nível de energia calculado com o seu equivalente experimental.

Aplicando a equação 5.25 nos valores previstos com os PCC_f , foi calculado o valor, do então denominado, desvio médio quadrático fenomenológico (DMQF). Esse valor corresponde à incerteza na posição dos níveis previstos através do melhor ajuste de parâmetros de campo cristalino, os PCC_f . Dessa forma, se supõe que qualquer previsão de parâmetros de campo cristalino que obtenha um d.m.q. próximo ao DMQF, deve ser considerado um bom ajuste teórico, uma vez que está de comum acordo com o ajuste experimental.

Tomando o d.m.q. como uma variável indicadora de que o conjunto de PCC, previstos através da aplicação do MENN, são fisicamente plausíveis, foi desenvolvida uma análise sistemática da dependência do d.m.q. com o fator de carga de interação (g_j) e o recobrimento máximo entre as funções de onda dos íons ligantes (ρ_0). A maioria dos compostos estudados possuem apenas dois grupos distintos de PV levando em conta as considerações de simetria, o que tem por consequência

apenas dois valores distintos de fatores de carga g_1 e g_2 , e as cargas estão numa região permitida que corresponde à $0,25 \leq g_j \leq 0,70$. Além disso, g_1 se relaciona com g_2 através da equação 5.24.

Foram tomados como objeto de estudo três compostos cuja espécie química da primeira vizinhança se difere entre si, são eles: YVO_4 , LiYF_4 e EuCl_3 . É notória a diferença de simetria entre o EuCl_3 e os outros dois compostos, porém essa diferença não foi suficientemente grande para que os resultados obtidos através da análise deste material apresentasse discordância com relação aos demais.

Uma vez definida a região permitida para g_j , foi estabelecida também uma região para ρ_0 . Levando em consideração que o efeito de campo cristalino é muito pequeno em compostos contendo íons lantanídeos, quando comparados com compostos dopados com elementos de transição externa [7, 8, 90], e que a superposição das funções de onda não devem ser perturbações de magnitudes significantes, foi considerado um valor máximo para o recobrimento ρ_0 de 15 % ($\rho_0 = 0,15$). Dessa forma é garantido o fato de que o recobrimento das funções de onda não vai afetar significativamente o desdobramento energético dos níveis sob efeito do campo cristalino.

O valor mínimo para o recobrimento foi adotado como de 5 % ($\rho_0 = 0,05$), este corresponde ao recobrimento máximo das funções de onda do európio e do flúor [17]. Uma vez pré estabelecidas as regiões limítrofes de g_1 e ρ_0 , foi estipulado um passo sobre o qual os valores das variáveis deverão variar ao longo da região permitida para cada uma delas. Para g_1 , ficou estabelecido um passo de 0,005 e para ρ_0 um passo de 0,01.

Dessa maneira, para uma região compreendida por $0,25 \leq g_1 \leq 0,70$ e $0,05 \leq \rho_0 \leq 0,15$, e admitindo uma superfície cartesiana formada pelos eixos g_1 e ρ_0 , tem-se um conjunto de 900 pares ordenados (g_1, ρ_0) . Cada par ordenado, por sua vez, gera um conjunto de PCC e conseqüentemente um conjunto de níveis de energia. Cada conjunto de valores foi comparado com os níveis de energia experimentais e o d.m.q. foi calculado para cada um dos pontos.

Inicialmente, os 900 pontos correspondentes aos valores dos d.m.q. seriam plotados em um gráfico topográfico de g_1 vs ρ_0 o qual representa a variação da intensidade do d.m.q. em ao longo dos eixos. Todavia, nem todos os pares ordenados podem ser levados em consideração. É importante lembrar da condição (ii) do MENN que estabelece um sinal para o parâmetro B_0^2 de acordo com a distribuição energética dos níveis experimentais, e que tanto g_1 quando g_2 devem estar contidos dentro da região de valores atribuída para g_j .

Tomando as condições de simetria e valor da carga efetiva de ligação do európio para cada

um dos compostos temos que: para o YVO_4 - número de coordenação do IC (VIII), número de coordenação do PV (III), $NN_1 = NN_2 = 4$ e $g_{Eu} = 3,717$; para o LiYF_4 - número de coordenação do IC (VIII), número de coordenação do PV (III), $NN_1 = NN_2 = 4$ e $g_{Eu} = 3,868$; e para o EuCl_3 - número de coordenação do IC (IX), número de coordenação do PV (IV), $NN_1 = 6$, $NN_2 = 3$ e $g_{Eu} = 3,215$. Dessa forma, a equação de g_2 para cada composto é, respectivamente

$$g_2 = \frac{3.717 - 4 \cdot g_1}{4}, \quad g_2 = \frac{3.868 - 4 \cdot g_1}{4} \quad \text{and} \quad g_2 = \frac{3.215 - 6 \cdot g_1}{3}. \quad (5.26)$$

De acordo com as equações há algumas limitações nos valores que g_1 pode assumir dentro do intervalo pre estabelecido para que os valores de g_2 estejam contidos dentro do intervalo aceitável. De forma que g_1 é $0,250 \leq g_1 \leq 0,675$, para o YVO_4 , $0,265 \leq g_1 \leq 0,700$, para o LiYF_4 , e $0,250 \leq g_1 \leq 0,410$, para o EuCl_3 . O que corresponde a $0,254 \leq g_2 \leq 0,679$, para o YVO_4 , $0,267 \leq g_2 \leq 0,702$, para o LiYF_4 , e $0,252 \leq g_2 \leq 0,572$, para o EuCl_3 .

A aplicação dessas condições de contorno reduziu de uma forma significativa o números de pontos das curvas superficiais, mas, não a validade da análise. Como mencionado há também uma outra condição de contorno a ser levada em consideração, o sinal do parâmetro B_0^2 . Foi observado que para determinados pares ordenados (g_j, ρ_0) o sinal do referido parâmetro é previsto com sinal invertido, o que impossibilita a utilização desse par ordenado como possível solução. Levando em consideração essa segunda condição de contorno os possíveis valores da g_1 foram definidos, mas agora como função de ρ_0 , uma vez que para determinados valores de ρ_0 existem conjuntos de PCC não permitidos.

Mantendo o valor de ρ_0 fixo, e fazendo variar o valor do parâmetro B_0^2 , para cada valor de ρ_0 considerado, verificou-se que valores de g_1 menores que 0,472 para o YVO_4 , maiores que 0,573 para o LiYF_4 e menores que 0,322 para o EuCl_3 , reproduzem valores para o B_0^2 com sinal invertido. Dessa forma, a nova faixa para g_1 passa a ser $0,475 \leq g_1 \leq 0,675$ para o YVO_4 , $0,265 \leq g_1 \leq 0,570$ para o LiYF_4 , e $0,325 \leq g_1 \leq 0,410$ para o EuCl_3 .

Com a aplicação das novas condições de contorno, o número de pontos a serem utilizados foram reduzidos de 900 para 400, 610, e 170, para o YVO_4 , LiYF_4 , e EuCl_3 , respectivamente. Isso representa uma redução de custo computacional local de 44,4%, 67,8%, 18,9% e uma redução computacional média de 43,7%. Isto apresenta uma grande redução no custo computacional com relação aos métodos de aplicação existentes, uma vez que estes variam a carga livremente sem uma

região de valores possíveis ou pré-determinadas.

Uma vez estabelecidas as regiões a serem feitas as variações de g_j e ρ_0 , os pares ordenados (g_j, ρ_0) foram aplicados em uma rotina computacional, um por um, de forma a obter os valores do conjunto de parâmetros de campo cristalino que representavam a interação de campo cristalino. Após a obtenção desse conjunto de dados, os PCC foram aplicados nas matrizes de energia, e os autovalores energéticos dos seis subgrupos do 7F_J foram obtidos.

A análise dos subgrupos com $J = 5$ e $J = 6$ não será discutida neste trabalho. A comparação dos quatro primeiros subgrupos é suficiente para verificar a aplicabilidade do método. Os três primeiros grupos definem todo o conjunto de PCC. Os parâmetros B_q^2 são ajustados pelo 7F_1 , os parâmetros B_q^4 pelo 7F_2 e os parâmetros B_q^6 . Uma vez ajustado o conjunto de parâmetros, o 7F_4 serve para consolidar a previsão, haja vista que os subníveis de energia, assim como o 7F_3 , são previstos por todo o conjunto de parâmetros.

Em seguida foi feita a ordenação dos autovalores energéticos, em ordem crescente, para cada valor de J . É importante frisar que a ordenação foi feita separadamente para cada valor de J , uma vez que para determinados pares ordenados, os valores obtidos através do conjunto de PCC são absurdamente maiores que os previstos na literatura, fazendo com que a separação dos subníveis de energia seja tão grande que subníveis de um dado valor de J se misturam com os subníveis de um outro J . Se a ordenação fosse feita de uma forma contínua, esses valores poderiam ser interpretados como pertencentes à um subnível do qual não fazem parte, alterando ainda mais o valor do d.m.q..

Exemplificando, para o par ordenado $(0, 265, 0, 09)$ do LiYF_4 os autovalores energéticos previstos para o 7F_1 e para o 7F_2 estão apresentados na Tabela 20. O subnível menos energético do 7F_2 , possui um valor energético mais baixo que o subnível mais energético do 7F_1 . Dessa forma, ordenando os subníveis de energia de forma contínua e depois separando-os em blocos de acordo com o número de subníveis para cada valor de J , teríamos que o valor 687 cm^{-1} seria considerado como o subnível mais energético do 7F_1 , e o valor 775 cm^{-1} seria considerado como o subnível menos energético do 7F_2 , alterando, desse modo, o d.m.q. dos níveis de energia em relação aos valores experimentais, para mais ou para menos, a depender da situação.

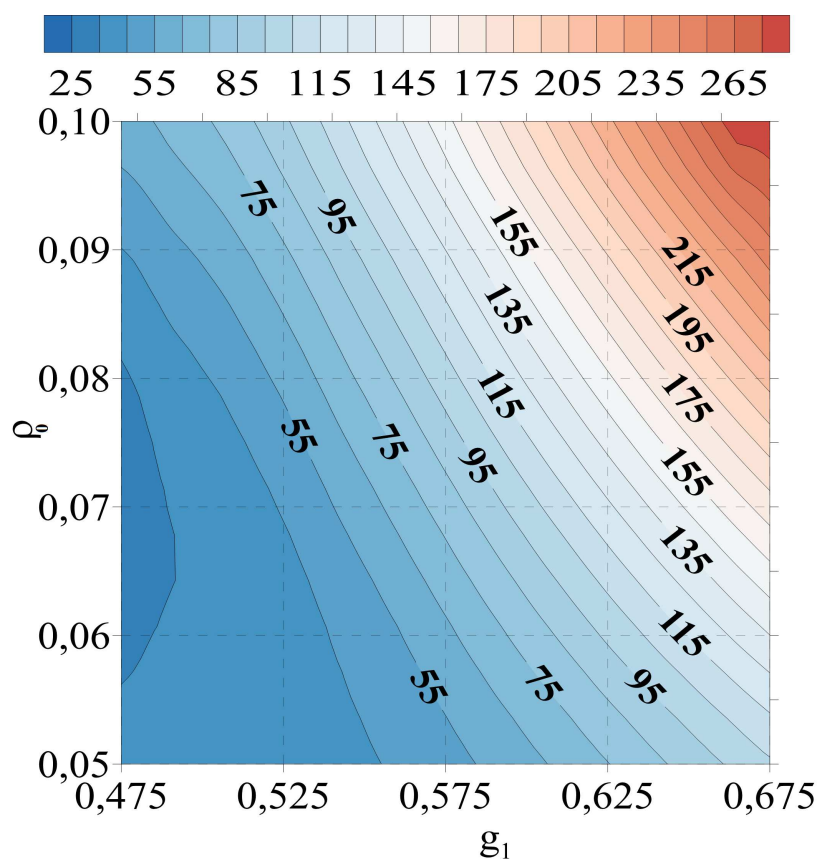
Todos os valores de d.m.q. foram então plotados em gráficos superficiais com dependência em g_j e ρ_0 , Figuras 27, 28 e 29. É importante notar que para o YVO_4 e para o LiYF_4 valores de ρ_0 acima de 0,10 não foram considerados no gráfico superficial. Essa desconsideração se deu em decorrência dos altos valores obtidos para o d.m.q. para os valores de ρ_0 maiores que 0,10.

Tabela 20 – Autovalores energéticos previstos para o 7F_1 e para o 7F_2 em cm^{-1}

| 7F_1 | 7F_2 |
|-----------|-----------|
| 162 | 687 |
| 162 | 913 |
| 775 | 1144 |
| | 1211 |
| | 1211 |

Como a finalidade do método é obter um resultado mais próximo ao observado experimentalmente não havia justificativa para a simulação cujo d.m.q. extrapolaria em várias ordens de grandeza os resultados experimentais.

Além disso, os valores de ρ_0 superiores a 0,13 para o EuCl_3 , passaram a prever valores de energia negativos. Esses resultados não possuem nenhum sentido físico, de forma que passaram a ser desconsiderados. Através da análise dos gráficos superficiais foi possível identificar regiões com baixos valores de d.m.q. (DMQF), os quais deveriam corresponder a região de valores aceitáveis para a descrição dos efeitos de campo cristalino observados experimentalmente. O valor fenomeno-

Figura 27 – Gráfico superficial de g_j vs ρ_0 para o d.m.q. do YVO_4 .

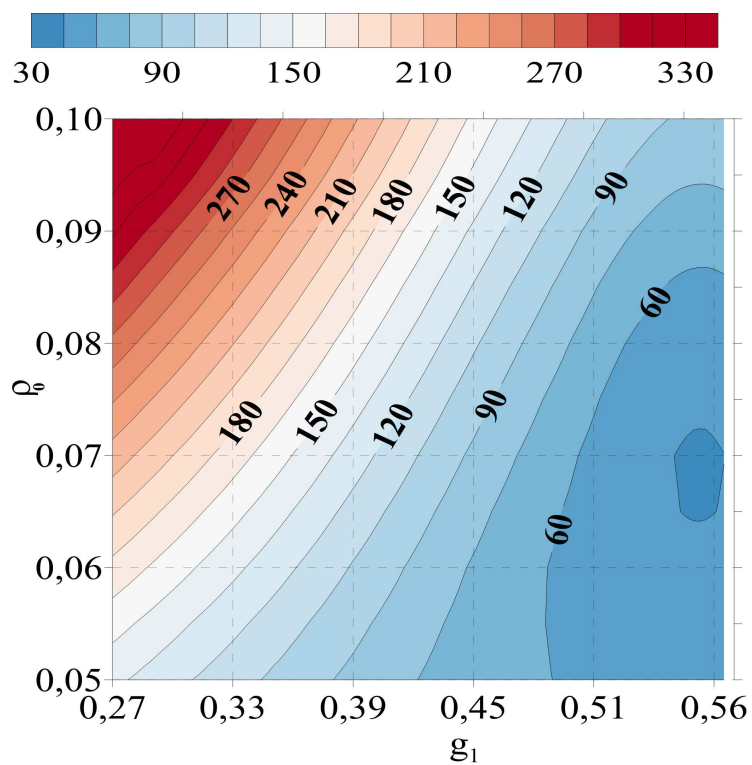


Figura 28 – Gráfico superficial de g_j vs ρ_0 para o d.m.q. do LiYF_4 .

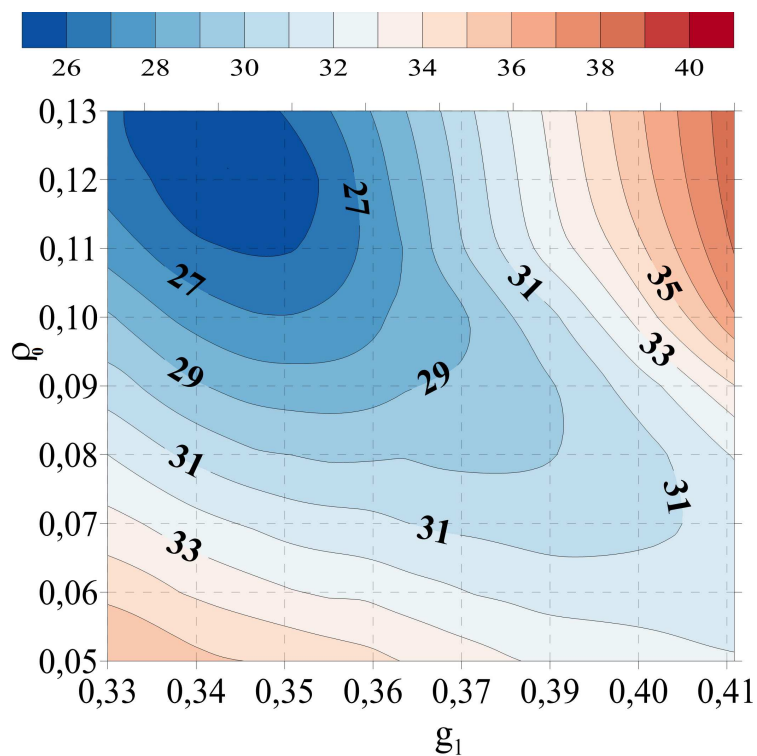


Figura 29 – Gráfico superficial de g_j vs ρ_0 para o d.m.q. do EuCl_3 .

lógico do d.m.q. obtido para os compostos estudados foram $35,81\text{cm}^{-1}$, $56,09\text{cm}^{-1}$ e $26,17\text{cm}^{-1}$, para o YVO_4 , LiYF_4 e EuCl_3 , respectivamente.

O baixo valor do d.m.q. para o EuCl_3 pode ser justificado com a ausência de níveis experimentais com $J = 5$ e 6 . Além disso, apenas seis dos nove níveis de energia do ${}^7\text{F}_4$ foram determinados experimentalmente para esse composto. Uma vez determinando os valores dos DMQF, foi possível comparar os valores dos d.m.q. obtidos com o DMQF a fim de obter o conjunto de pares ordenados mais prováveis.

Através da Figura 27 é possível observar que a delimitação compreendida pelos intervalos $0,475 \leq g_1 \leq 0,500$ e $0,06 \leq \rho_0 \leq 0,08$ forma a região na qual está contido o par ordenado que satisfaz todas as condições impostas pelo MENN para o YVO_4 . A Figura 28 informa que, para o LiYF_4 , essa delimitação abrange uma área um pouco maior, $0,475 \leq g_1 \leq 0,560$ e $0,05 \leq \rho_0 \leq 0,09$, e por sua vez, a Figura 29 ilustra que a delimitação, para o EuCl_3 , é $0,330 \leq g_1 \leq 0,360$ e $0,10 \leq \rho_0 \leq 0,13$.

Os gráficos superficiais serviram para demonstrar uma dependência mais geral do d.m.q. com g_j e ρ_0 . Para a determinação mais precisa dos valores dos pares ordenados foram traçados gráficos do d.m.q. em função de g_1 , nos quais é possível obter os pontos exatos da interceptação do DMQF pelos d.m.q. previstos pelo MENN para cada composto, Figuras 30, 31 e 32.

Através da Figura 30 se obtém que a região que contém o par ordenado, para YVO_4 , é compreendida por $0,480 \leq g_1 \leq 0,500$ e $\rho = 0,06, 0,07$ e $0,08$. A Figura 31 reporta que, para LiYF_4 , essa região é compreendida por $0,490 \leq g_1 \leq 0,540$ e $\rho = 0,05, 0,06, 0,07$, e $0,08$. Por fim, a Figura 32 informa que, para EuCl_3 , essa região é compreendida por $0,330 \leq g_1 \leq 0,360$ e $\rho = 0,11$ e $0,12$.

Após a análise dos gráficos, foi realizada uma verificação de qual dos pares deveria ser o mais adequado para descrever a interação do campo cristalino. A escolha dos pares ordenados seguiram alguns critérios de seleção e os pares foram divididos em dois grupos distintos a fim de verificar qual o melhor critério de escolha. O primeiro grupo é formado pelos pares que reproduzem o menor d.m.q., enquanto que o segundo grupo é formado pelos pares que reproduzem exatamente os valores do DMQF. A necessidade dos dois critérios de seleção é fundamentada no argumento de que, se é previsto um valor de d.m.q. menor que o valor do DMQF, os resultados obtidos descrevem de uma maneira mais precisa os resultados experimentais. Todavia, os resultados de uma previsão não devem se basear apenas na melhor reprodução dos níveis de energia, é necessário que além

disso os resultados previstos possuem um significado físico plausível. Além disso, o segundo critério serve como um fator comparativo dos resultados previstos pelo MENN com os resultados existentes e já consolidados na literatura.

Com exceção do EuCl_3 a linha de tendência do comportamento do d.m.q. em função de g_1 intercepta em apenas um ponto o valor do DMQF. Dessa forma, tomando as regiões supracitadas, é possível a identificação de apenas 11 pares ordenados que são capazes de reproduzir o valor do DMQF, dos quais três são oriundos do YVO_4 , quatro do LiYF_4 e quatro do EuCl_3 . Embora cada um dos pares reproduza o mesmo valor do DMQF, apenas um par para cada composto deveria ser escolhido. Assim, tomando como critério de escolha, o melhor ajuste aos níveis do ${}^7\text{F}_1$, os pares ordenados foram selecionados. A adoção desse critério baseia-se no fato de que a transição ${}^7\text{F}_1$ é a única do ${}^7\text{F}_J$ permitida por dipolo magnético e a principal transição na determinação da simetria do sítio opticamente ativo.

Na Tabela 21 estão dispostos os valores dos fatores de carga g_1 e g_2 para os pares ordenados definidos pelos dois critérios de seleção. Em negrito são apresentados os conjuntos que reproduzem o DMQF, enquanto que os demais valores são oriundos dos conjuntos que reproduzem o menor d.m.q. Como é possível notar através dos valores apresentados, os valores de g_1 e g_2 previstos são

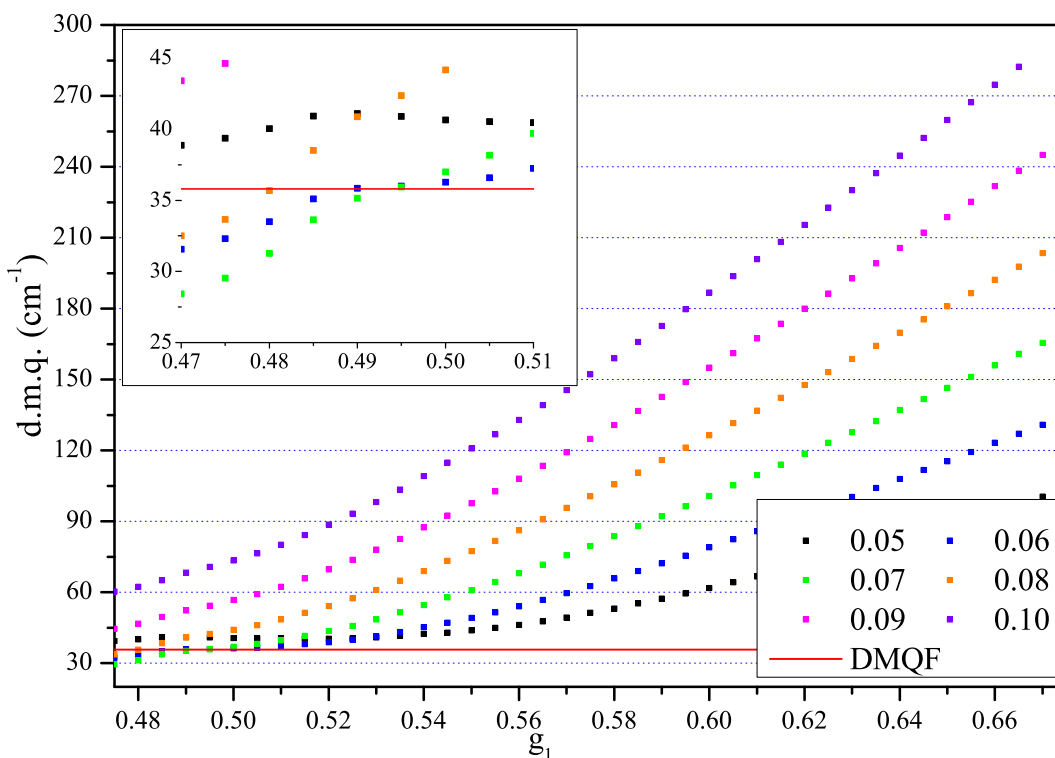


Figura 30 – Dependência do d.m.q. com g_1 para o YVO_4 .

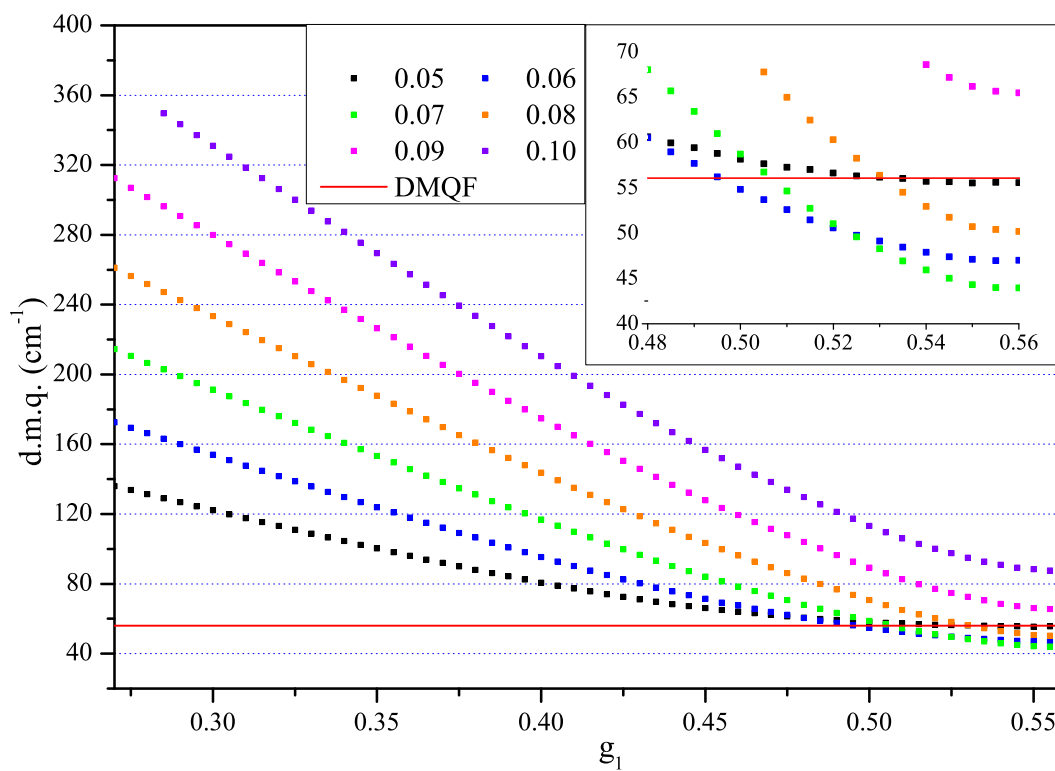
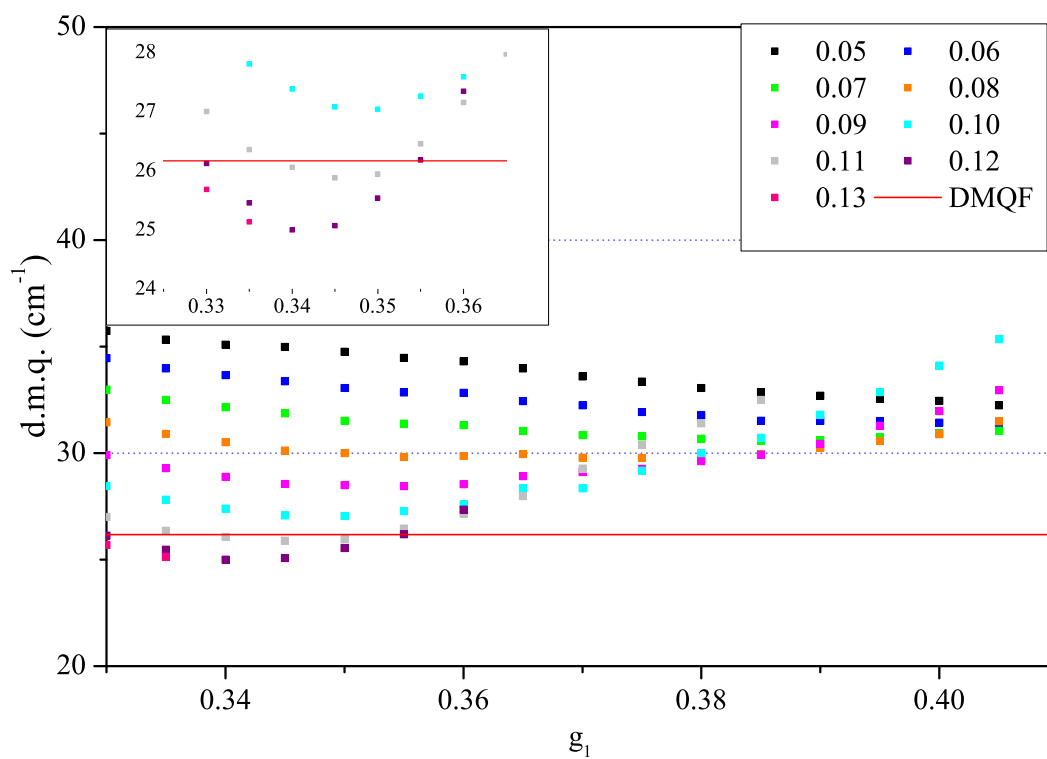
Figura 31 – Dependência do d.m.q. com g_1 para o LiYF_4 .Figura 32 – Dependência do d.m.q. com g_1 para o EuCl_3 .

Tabela 21 – Valores de g_1 , g_2 , ρ_0 , d.m.q., Prec%, g_1/g_2 , e R_1/R_2 para todos os compostos. Valores em negrito correspondem ao par ordenado que melhor reproduz os DMQF.

| | YVO ₄ | LiYF ₄ | EuCl ₃ |
|----------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| g_1 | 0,470 / 0,495 | 0,560 / 0,507 | 0,340 / 0,351 |
| g_2 | 0,459 / 0,434 | 0,407 / 0,460 | 0,392 / 0,370 |
| ρ_0 | 0,070 / 0,070 | 0,070 / 0,070 | 0,120 / 0,110 |
| d.m.q. (cm ⁻¹) | 28,42 / 35,93 | 43,98 / 55,96 | 25,01 / 26,17 |
| Prec% | -20,62 / 0,353 | -21,59 / -0,240 | -4,449 / 0,000 |
| g_1/g_2 | 1,024 / 1,140 | 1,376 / 1,102 | 0,867 / 0,949 |
| R_1/R_2 | 0,942 | 0,977 | 0,971 |

próximos para ambos os casos. Do ponto de vista das cargas de interação é mais plausível adotar como par ordenado, os pares que reproduzem o menor d.m.q. Porém, ao analisar os valores e os sinais dos PCC previstos, Tabela 22, fica mais que evidente que os pares ordenados que reproduzem o DMQF são os mais adequados para a previsão da distribuição energética dos compostos.

A Tabela 22 informa os valores fenomenológicos e os valores previstos dos PCC. É possível notar que o sinal de todos os parâmetros B_0^k foram reproduzidos, com exceção do parâmetro B_0^6 do LiYF₄ previsto com o par ordenado que prevê o menor valor de d.m.q. Embora se trate de um parâmetro cuja magnitude seja pequena, a reprodução do sinal dos parâmetros B_0^k se faz necessária, pois o sinal desses parâmetros interferem na determinação da posição energética dos níveis. Já

Tabela 22 – PCC fenomenológicos e previstos para todos os compostos. Valores em negrito correspondem ao par ordenado que melhor reproduz os DMQF.

| | | YVO ₄ | LiYF ₄ | EuCl ₃ |
|---------|-------|------------------|-----------------------|-------------------|
| B_0^2 | feno. | -122,0 | 349,0 | 178,0 |
| | | 12,00 | 69,00 | 144,0 |
| | prev. | -141,0 | 330,0 | 207,0 |
| B_0^4 | feno. | 403,2 | -728,0 | -304,0 |
| | | 282,0 | -607,0 | -298,0 |
| | prev. | 309,0 | -637,0 | -287,0 |
| B_0^6 | feno. | -961,6 | -35,00 | -816,0 |
| | | -622,0 | 143,0 | -432,0 |
| | prev. | -602,0 | -7,000 | -365,0 |
| B_4^4 | feno. | -701,0 | -919,0 | - |
| | | -899,0 | 983,0 | - |
| | prev. | -941,0 | 914,0 | - |
| B_4^6 | feno. | 40,00 | -790,0 + 216,0i | - |
| | | 89,00 | 910,0 - 98,00i | - |
| | prev. | 120,0 | 928,0 - 114,0i | - |
| B_6^6 | feno. | - | - | 521,0 |
| | | - | - | 318,0 |
| | prev. | - | - | 259,0 |

os PCC com q diferente de zero são inseridos nas equações matriciais na forma absoluta dos seus valores. A introdução dos PCC com q diferente de zero nas equações na forma absoluta impede que valores imaginários dos níveis de energia sejam obtidos. Através dessa condição, somente valores positivos são utilizados para os PCC com $q \neq 0$. Entretanto, nenhuma mudança na posição dos níveis de energia é feita, uma vez que o sinal desses PCC altera apenas qual das equações reproduz o valor energético de um determinado nível de energia, e não o valor energético do nível.

Os pares ordenados que preveem o menor d.m.q., mostraram-se um caminho bastante eficiente para a obtenção das cargas de interação do íon lantanídeo com o ambiente químico que o circunda. Todavia, em termos da previsão dos PCC, esse método não se mostrou muito satisfatório, uma vez que foram previstos valores de PCC com uma significativa discrepância entre os valores fenomenológicos, a saber o parâmetro B_0^2 para o YVO_4 , e os parâmetros B_0^2 e B_0^6 para o LiYF_4 , Tabela 22. Diante desses resultados, a adoção dos pares ordenados que reproduzem o DMQF apresentou-se como o método mais plausível, fisicamente, a nível de comparação dos resultados previstos com os dados experimentais. Dessa forma, todos os resultados discutidos a partir desse momento levarão em consideração apenas a reprodução do DMQF, valores em negrito das tabelas 21 e 22.

Ao que diz respeito do recobrimento das funções de ondas, observa-se na Tabela 21 que tanto para o YVO_4 quanto para o LiYF_4 o valor de ρ_0 foi previsto como $\rho = 0,07$, enquanto que para o EuCl_3 o valor de ρ_0 previsto foi $\rho = 0,11$. Esse resultado é uma forte indicação de que a distribuição dos PV pode influenciar o recobrimento das funções de onda dos íons interagentes, independentemente da espécie química dos PV, uma vez que o único composto que apresentou um valor diferente para o recobrimento foi o composto cuja simetria do sítio opticamente ativo é diferente dos demais. Além disso, o fato dos valores dos fatores de carga g_1 e g_2 , previstos para todos os três compostos, serem bem próximos (apresentam diferença apenas a partir da segunda casa decimal), reforça a consolidação da ideia de que o íon európio trata os seus PV como meras cargas pontuais, conforme apresentado na consideração (iv) do MENN.

É suposto que a diferença entre os valores de ρ_0 pode ser justificada devido a simetria do sítio luminescente. Entretanto, o número de coordenação e da distância Eu-PV, são informações importantes a respeito dos valores do recobrimento. Embora os PV de todos os compostos tenham o mesmo número de coordenação, a disposição do oxigênio e flúor é diferente do cloro, como vizinhança do íon central. Para os dois primeiros, a distribuição dos íons é feita sobre um mesmo plano, o que gera uma distorção molecular por conta dos orbitais dos PV. Além disso, uma menor

distância Eu-PV leva a uma alta repulsão coulombiana, a qual resulta em um recobrimento menor, e como consequência um alto valor de g_j . Dessa forma, como as distâncias Eu-O e Eu-F são menores que a distância Eu-Cl, é esperado que o valor do recobrimento obtido para o EuCl_3 seja maior e que os valores de g sejam menores que os valores obtidos para os outros compostos, conforme previsto.

A Tabela 21 também traz a informação a respeito da razão percentual entre o d.m.q. e o DMQF (Perc%), a qual representa quão maior/menor é o valor do d.m.q. previsto, através da aplicação do MENN, em relação ao DMQF. Através deste valor é possível observar que aprimoramentos maiores que 20% puderam ser obtidos na determinação da posição energética dos níveis de energia, contudo o conjunto de PCC não reproduziam valores aceitáveis ou um bom ajuste da transição 0 – 1. O menor ganho percentual foi observado para o EuCl_3 , aproximadamente 5%. Contudo, é importante relembrar que para esse composto somente 24 dos 48 subníveis de energia foram utilizados como dados experimentais, de forma que os demais níveis de energia não disponíveis na literatura foram previstos com uma precisão estimada de 25 cm^{-1} .

Como forma de evidenciar as previsões realizadas através dessa nova metodologia, novas figuras ilustrativas da distribuição energética dos níveis foi plotada de forma a permitir uma melhor comparação com a previsão realizada na seção 5.3.1, Figuras 33 e 34. Além disso, é perceptível que prevalecem níveis degenerados com ordem invertidas nas previsões energéticas. Tomando como referência parte da discussão contida em [1] e levando em consideração observações feitas nos valores energéticos obtidos através da inserção dos PCC_f nas soluções dos determinantes seculares, é aceitável a suposição de que os valores energéticos, disponíveis na literatura e previstos pelos conjuntos de PCC_f através das simulações fenomenológicas, tenham sido obtidos com suas magnitudes fisicamente aceitáveis, porém, sem a devida identificação de qual dos subníveis é degenerado. Isto sugere uma análise mais profunda do método, a qual dentro das limitações temporais ficará contida nas perspectivas.

Por fim, uma outra comparação pode ser realizada através dos resultados previstos com os pares ordenados. As razões entre g_1 e g_2 e entre as distâncias Eu-PV R_1 e R_2 foram calculadas e utilizadas como índices comparativos para a dependência entre g_j e ρ_0 . Na Tabela 21, para todos os compostos, a menor distância Eu-PV é representada por R_1 , e g_1 é a sua respectiva carga de interação. Desse modo, é possível notar que o conjunto mais homogêneo de g_j foi previsto para o EuCl_3 , g_1 é aproximadamente 5,14% menor que g_2 , enquanto que essa diferença corresponde

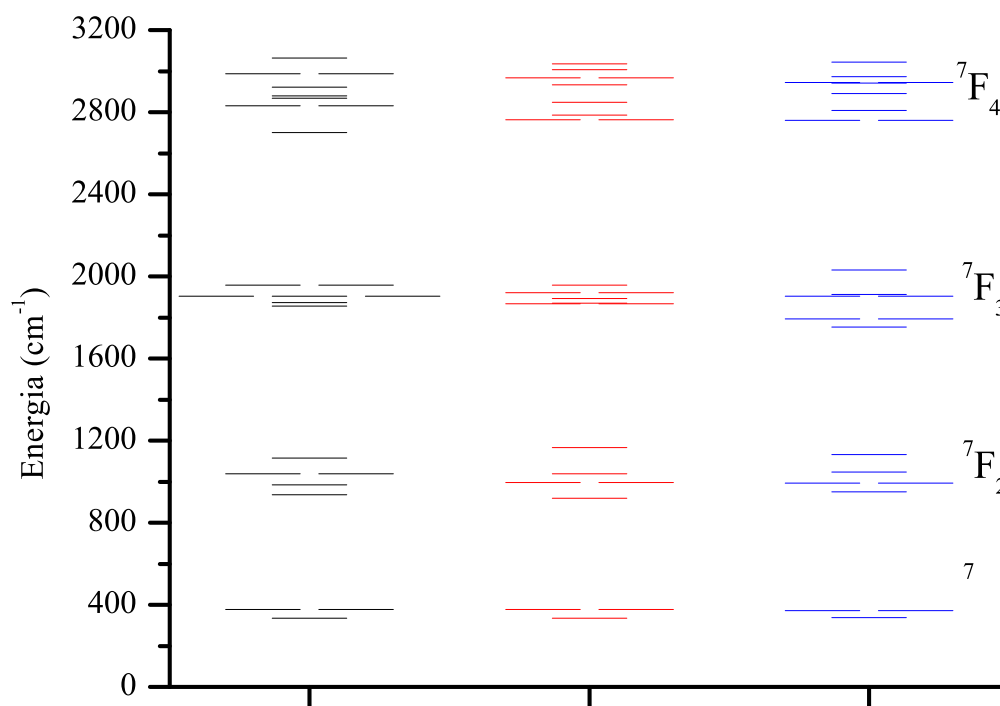


Figura 33 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada reproduzindo o DMQF (vermelho) e fenomenológica (azul) para o YVO₄.

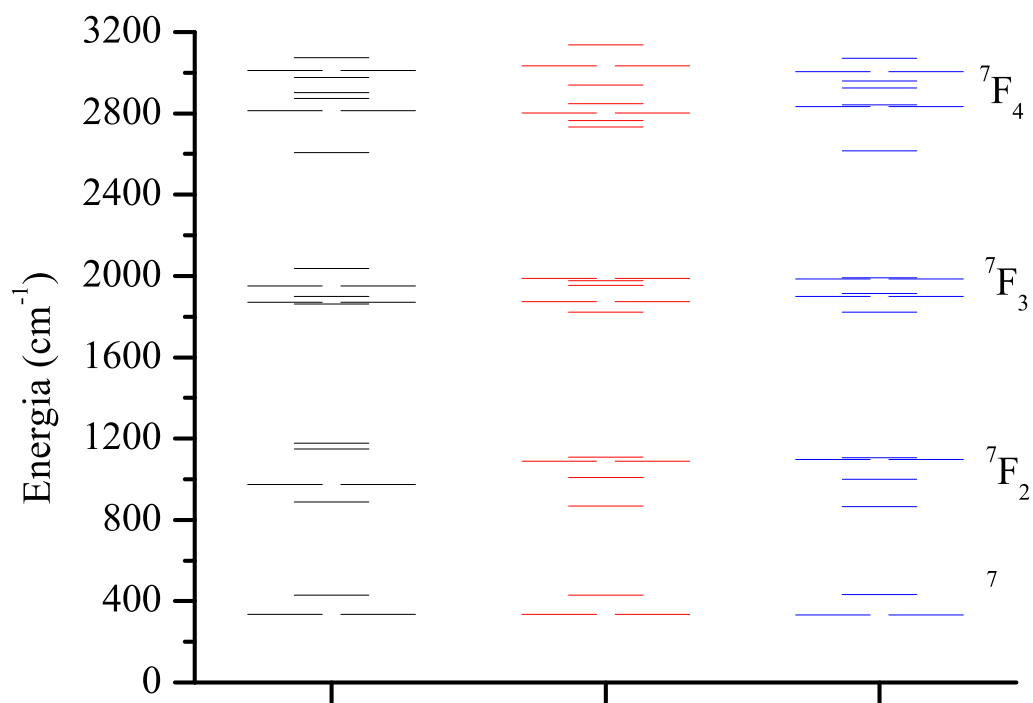


Figura 34 – Estrutura dos níveis de energia do campo cristalino experimental (preto), calculada reproduzindo o DMQF (vermelho) e fenomenológica (azul) para o LiYF₄.

à 14,06% e 10,22% para o YVO_4 e LiYF_4 , respectivamente. Se tratando da homogeneidade da distância Eu-PV, o LiYF_4 apresenta a maior homogeneidade, R_1 é 2,3% menor que R_2 , enquanto que essa diferença corresponde a 5,8% e 2,9% para o YVO_4 e EuCl_3 , respectivamente. Assim, é fisicamente plausível afirmar que o composto que apresenta a maior homogeneidade da carga de interação não é o composto que apresenta a maior homogeneidade da distância Eu-PV, caracterizando a inexistência de uma proporcionalidade linear entre g_j e ρ_0 .

6 Conclusões e perspectivas

6.1 Conclusões

De acordo com os resultados obtidos é possível concluir que em sistemas contendo íons trivalentes de európio:

- O sinal negativo deve ser utilizado na equação que descreve o valor de β , quando os primeiros vizinhos (PV) possuírem o raio iônico maior que o do íon central;
- O sinal do parâmetro B_0^2 consiste em um importante indicador da posição do subnível de energia duplamente degenerado do 7F_1 ;
- Os compostos que possuem baixa simetria no sítio opticamente ativo e que apresentarem um desdobramento energético do 7F_1 menor que 350 cm^{-1} podem ser considerado compostos que possuem uma alta simetria levemente distorcida;
- O íon Ln^{3+} percebe a sua primeira vizinhança simplesmente como meras cargas negativas, prevalecendo as equivalências de simetria à similaridade química do PV;
- Embora o termo *parâmetros de campo cristalino experimentais* seja amplamente utilizado pela comunidade científica, fica mais que evidente que tais valores são obtidos de forma fenomenológica, cabendo então o termo correto *parâmetros de campo cristalino fenomenológicos*;
- As soluções analíticas dos determinantes seculares das matrizes energéticas podem ser utilizadas com bastante êxito na determinação dos parâmetros de campo cristalino, reduzindo consideravelmente o custo computacional e aperfeiçoando o método de obtenção de dados;
- Através das soluções analíticas da matrizes energéticas ficou constatado que o sinal dos parâmetros B_0^k determinam as posições energéticas dos subníveis degenerados, podendo ser utilizados como condições de existência dos conjunto de soluções dos parâmetros de campo cristalino que descrevem o comportamento da interação do íon lantanídeo com o meio;
- As soluções analíticas por serem ferramentas matemáticas exatas, apontaram algumas inconsistência nos resultados disponíveis na literatura a respeito dos parâmetros de campo cristalino;
- O valor de n , expoente da equação do recobrimento das funções de onda dos íons interagentes é $n = 0, 5$;
- A soma dos fatores de carga, que representa a carga total de interação do íon lantanídeo com o meio, deve ser igual a carga efetiva de ligação do íon central, e deve ser descrita através da equação

proposta pelo BLIM;

- A distância que determina o valor da carga efetiva de ligação deve ser calculada como função do tipo de íon interagente e o número de coordenação, levando em consideração tanto o valor do raio iônico como o valor do raio atômico de cada um dos átomos;

- Embora a carga efetiva de ligação dependa do número de coordenação do PV, a variação não corresponde a um valor significativo, de forma que pode ser desconsiderada, ficando a carga efetiva de ligação dependente apenas da espécie química do IC e do PV e o número de coordenação do sítio opticamente ativo;

- A carga efetiva total de ligação do íon európio trivalente não deve ser inferior a 3 nem superior a 4,015;

- Os fatores de carga dos PV estão limitados à uma região compreendida por $0,25 \neq g_j \neq 0,70$ devido às limitações da carga efetiva do IC;

- Para os casos em que os PV constituem apenas dois grupos distintos de átomos equivalentes, levando em consideração as condições de simetria, é possível escrever um dos fatores de carga em função do outro, reduzindo o número de variáveis a serem utilizadas e tornando os resultados mais gerais;

- O recobrimento máximo das funções de onda dos íons interagentes ρ_0 atua como um fator modulador dos fatores de carga e da carga efetiva total do IC, cujos valores permitidos estão contidos no intervalo $0,05 \leq \rho_0 \leq 0,15$, e a dependência entre ρ_0 e os fatores de carga é inversamente proporcional;

- O valor médio de g_j , para os compostos cuja primeira vizinhança do IC está disposta em torno de uma simetria D_{2d} ou S_4 , está entre 0,40 e 0,50 e qualquer variação inferior ou igual a 5 % nesses valores não altera de maneira significativa o resultado previsto;

- O valor de ρ_0 diminui à medida que a camada é preenchida e aumenta à medida que o raio iônico do TR que compõe a matriz aumenta, devido aos efeitos da repulsão coulombiana;

- A distribuição energética para os compostos estudados foi prevista de maneira bastante aceitável e através de um método bastante simples;

- Há inversão na ordenação da posição dos níveis de energia, porém esse resultado não altera a eficácia e precisão do método empregado;

- Através do MENN, previsões de níveis com valores de J superiores a 2 puderam ser realizadas e os conjuntos de PCC_f foram previstos com bastante precisão;

- A consideração do desvio médio quadrático (d.m.q.) como um fator moderador e item de verificação a acurácia do método, mostrou-se bastante eficiente e permitiu a extração de resultados ainda mais precisos da interação de campo cristalino em sistemas contendo íons lantanídeos;
- A aplicação do MENN levando em consideração o d.m.q., as soluções analíticas das matrizes e os sinais dos PCC reduziram em até 67 % o custo computacional da descrição da interação de campo cristalino em sistemas contendo íons trivalentes;
- Não há um comportamento padrão entre o d.m.q. os valores de ρ_0 e g_j , uma vez que para determinados compostos d.m.q. aumenta com g_j e com ρ_0 , para outros aumenta com a diminuição de g_j e com o aumento de ρ_0 ;
- Embora tenha sido possível a obtenção de um d.m.q. menor que os valores fenomenológicos, a previsão através do conjunto de valores que preveem o valor do d.m.q. fenomenológico mostrou-se mais plausível;
- E, por fim, o composto que apresenta a maior homogeneidade da carga de interação não é o composto que apresenta a maior homogeneidade da distância Eu-PV, caracterizando a inexistência de uma proporcionalidade linear entre g_j e ρ_0 .

Dessa forma, baseando-se em todos os tópicos apresentados, é plausível a afirmação de que o MENN consiste em um método bastante eficiente, prático e preciso. Isto permite a descrição da interação de campo cristalino em sistemas contendo íons de európio trivalentes através de um modelo não paramétrico. Além disso, foi possível concluir que o MENN ainda deixa pontos em aberto a respeito da descrição da interação do campo cristalino, tais como a inversão dos subníveis de energia e previsão de valores para compostos com alta distorção da pseudosimetria.

6.2 Perspectivas

- Verificar a consistência dos PCC_f disponíveis na literatura através das soluções algébricas dos determinantes seculares das matrizes energéticas;
- Desenvolver uma equação que descreva a tendência dos parâmetros de campo cristalino em função do recobrimento máximo e dos fatores de carga;
- Elaborar um software que unifique todas as considerações atuais do MENN a fim de deixar a previsão da interação do campo cristalino mais automatizada e dinâmica;

- Expandir a aplicação do MENN para sistemas com baixa simetria e para sistemas com outros lantanídeos;
- Estudar e analisar a inversão de posição dos níveis degenerados previstos através das soluções analíticas dos determinantes seculares das matrizes energéticas.

Referências bibliográficas

- 1 Duan, C.-K.; Tanner, P. A. What use are crystal field parameters? A chemist's viewpoint. *J. Phys. Chem. A*, v. 114, n. 19, p. 6055–6062, 2010.
- 2 Bethe, H. A. Splitting of terms in crystals. *Annalen der Physik*, v. 3, p. 133 – 206, 1929.
- 3 Racah, G. Theory of complex spectra. i. *Phys. Rev.*, v. 61, p. 186–197, 1942.
- 4 Racah, G. Theory of complex spectra. ii. *Phys. Rev.*, v. 62, p. 438–462, 1942.
- 5 Racah, G. Theory of complex spectra. iii. *Phys. Rev.*, v. 63, p. 367–382, 1943.
- 6 Racah, G. Theory of complex spectra. iv. *Phys. Rev.*, v. 76, p. 1352–1365, 1949.
- 7 Liu, G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg New York, 2005. 1-94 p. (Springer Series in Materials Science, v. 83).
- 8 Wybourne, B. G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. [S.l.]: Interscience Publishers, 1965. 237 p.
- 9 Judd, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, v. 127, p. 750–761, 1962.
- 10 Ofelt, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J. Chem. Phys.*, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962.
- 11 Schafer, C. E.; Jørgensen, C. K. Angular overlap model an attempt to revive ligand field approaches. *Mol. Phys.*, v. 9, n. 5, p. 401, 1965.
- 12 Malkin, B. Z.; Ivanenko, Z. I.; Aizenber, I. B. Crystal field in uniaxially compressed $\text{MeF}_2\text{:Ln}$ crystals. *Sov. Phys. - Solid State*, v. 12, p. 1491, 1970.
- 13 Kibler, M. R. Comparison between the point charge electrostatic model and the Ξ_2 model. *Chem. Phys. Lett.*, v. 7, n. 1, p. 83–85, 1970.
- 14 Newman, D. J. Theory of lanthanide crystal fields. *Adv. Phys.*, v. 20, p. 197, 1971.
- 15 Karayianis, N.; Morrison, C. A. *Rare earth ion-host crystal interactions*. Adelphi, 1975.
- 16 Linares, C.; Louat, A.; Blanchard, M. Rare-earth - oxygen bonding in the LnMO_4 xenotime structure: Spectroscopic investigation and comparative study of ligand field modes. In: *New Concepts*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 1977, (Structure and Bonding, v. 33). p. 179–207.
- 17 Axe, J. D.; Burns, G. Influence of covalency upon rare-earth ligand field splittings. *Phys. Rev.*, v. 152, p. 331–340, 1966.
- 18 Freeman, A. J.; Desclaux, J. P. Dirac-fock studies of some electronic properties of rare-earth ions. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 12, n. 1, p. 11 – 21, 1979.
- 19 Malta, O. L. A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory. *Chem. Phys. Lett.*, v. 87, n. 1, p. 27–29, 1982.

- 20 Malta, O. L. Theoretical crystal-field parameters for the YOCl:Eu^{3+} system. A simple overlap model. *Chem. Phys. Lett.*, v. 88, n. 3, p. 353–356, 1982.
- 21 Auzel, F.; Malta, O. L. A scalar crystal field strength parameter for rare-earth ions: meaning and usefulness. *J. Phys. (France)*, v. 44, n. 2, p. 201–206, 1983.
- 22 Malta, O. et al. Theoretical intensities of 4f-4f transitions between stark levels of the Eu^{3+} ion in crystals. *J. Phys. Chem Solids*, v. 52, n. 4, p. 587 – 593, 1991.
- 23 Faucher, M.; Garcia, D.; Moune, O. Crystal field effects in rare earth compounds influence of second nearest neighbours. *J. Lum.*, v. 51, p. 341–350, 1992.
- 24 Gruber, J. et al. Energy levels and correlation crystal-field effects in Er^{3+} -doped garnets. *Phys. Rev. B*, v. 48, p. 15562–15573, 1993.
- 25 Binnemans, K.; Görller-Walrand, C. A simple model for crystal field splittings of the $^7\text{F}_1$ and $^5\text{D}_1$ energy levels of Eu^{3+} . *Chem. Phys. Lett.*, v. 245, n. 1, p. 75 – 78, 1995.
- 26 Hölsä, J.; Kestilä, E. Crystal fields in REOF:Eu^{3+} (RE = La, Gd and Y). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 91, n. 10, p. 1503–1509, 1995.
- 27 Malta, O. L. et al. The crystal-field strength parameter and the maximum splitting of the $^7\text{F}_1$ manifold of the Eu^{3+} ion in oxides. *J. Alloys Compd.*, v. 228, n. 1, p. 41–44, 1995.
- 28 Görller-Walrand, C.; Binnemans, K. Rationalization of crystal-field parametrization. In: Gschneidner, J. K. A.; Eyring, L. (Ed.). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. [S.l.]: Elsevier, 1996. v. 23, cap. 155, p. 121–283.
- 29 Zhang, S.; Gao, F.; Wu, C. Chemical bond properties of rare earth ions in crystals. *J. Alloys Compd.*, Elsevier Science, v. 275 - 277, p. 835 – 837, 1998.
- 30 Porcher, P.; Couto Dos Santos, M.; Malta, O. Relationship between phenomenological crystal field parameters and the crystal structure: The simple overlap model. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 1, p. 397–405, 1999.
- 31 Albuquerque, R. Q. et al. On the charge factors of the simple overlap model for the ligand field in lanthanide coordination compounds. *Chem. Phys. Lett.*, v. 331, p. 519–525, 2000.
- 32 Batista, H. J.; Longo, R. L. Improved point-charge model within the INDO/S-CI method for describing the ligand excited states of lanthanide coordination compounds. *Int. J. Quantum Chem.*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 90, n. 2, p. 924–932, 2002.
- 33 Malta, O. L.; Batista, H. J.; Carlos, L. D. Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. *Chem. Phys.*, v. 282, n. 1, p. 21 – 30, 2002.
- 34 Andriessen, J.; Dorenbos, P.; Van Eijk, C. W. E. *Ab initio* calculation of the contribution from anion dipole polarization and dynamic correlation to 4f-5d excitations of Ce^{3+} in ionic compounds. *Phys. Rev. B*, v. 72, p. 045129, 2005.
- 35 Bezerra, M. F. O. et al. Theoretical investigation of the $^7\text{F}_1$ level splitting in a series of Eu^{3+} doped oxides matrixes. *Opt. Mat.*, v. 30, n. 7, p. 1013–1016, 2008.

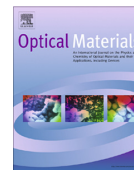
- 36 Couto dos Santos, M. A. Electrostatic equilibrium and charge factors in lanthanide complexes. *Chem. Phys. Lett.*, v. 455, p. 339–342, 2008.
- 37 Couto dos Santos, M. A. Charge factor, symmetry and electrostatics in europium compounds. *EPL*, v. 87, n. 6, p. 67006, 2009.
- 38 Karbowski, M.; Rudowicz, C.; Gnutek, P. Energy levels and crystal-field parameters for Pr^{3+} and Nd^{3+} ions in rare earth (RE) tellurium oxides $\text{RE}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ revisited - Ascent/descent in symmetry method applied for triclinic site symmetry. *Opt. Mat.*, v. 33, n. 8, p. 1147 – 1161, 2011.
- 39 Karbowski, M.; Gnutek, P.; Rudowicz, C. Crystal-field analysis for RE^{3+} ions in laser materials: III. Energy levels for Nd^{3+} and Er^{3+} ions in LaAlO_3 , YAlO_3 , and LaGaO_3 single crystals - Combined approach to low symmetry crystal field parameters. *Chem. Phys.*, v. 400, p. 29 – 38, 2012.
- 40 Souza, A. S.; Oliveira, Y. A. R.; Couto dos Santos, M. A. Enhanced approach to the Eu^{3+} ion $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition intensity. *Opt. Mat.*, v. 35, n. 9, p. 1633 – 1635, 2013.
- 41 Neidig, M. L.; Clark, D. L.; Martin, R. L. Covalency in f-element complexes. *Coord. Chem. Rev.*, v. 257, n. 2, p. 394 – 406, 2013.
- 42 Dorenbos, P. A review on how lanthanide impurity levels change with chemistry and structure of inorganic compounds. *ECS J. Solid State Sci. Tec.*, v. 2, n. 2, p. R3001–R3011, 2013.
- 43 Novák, P.; Knížek, K.; Kuneš, J. Crystal field parameters with wannier functions: Application to rare-earth aluminates. *Phys. Rev. B*, v. 87, p. 205139, 2013.
- 44 Oliveira, Y. A. R. et al. An alternative description for the interaction between the Eu^{3+} ion and its nearest neighbours. *Opt. Mat.*, v. 36, n. 3, p. 655 – 657, 2014.
- 45 Souza, A.; Cortes, G. The dependence of the j energy level position with the crystal field. *Chem. Phys. Lett.*, v. 603, p. 52 – 56, 2014.
- 46 Oliveira, Y. A. R.; Alves, Y. G. S. Obtaining analytical solutions for the crystal-field stark levels in lanthanide trivalent ions. *Comp. Theo. Chem.*, v. 1061, n. 0, p. 23 – 26, 2015.
- 47 Souza, A. et al. The $4f^n$ energy levels shift due to the Van der Waals interaction in the Ln^{3+} containing luminescent materials. *J. Lumin.*, v. 170, Part 2, p. 401 – 405, 2016.
- 48 Lima, H. et al. Determination of the Eu^{3+} ion local structure in oxide and fluoride crystals. *J. Lumin.*, v. 170, Part 2, p. 556 – 559, 2016.
- 49 Connelly, N. G. et al. *Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC RECOMMENDATIONS 2005*. [S.l.]: International Union of Pure and Applied Chemistry by The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 0WF, 2005.
- 50 Dieke, G. H. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. New York: Interscience Publishers, 1968.
- 51 Mahan, B. M.; Myers, R. J. *Química: um curso universitário*. [S.l.]: Edgard Blücher, 2005. 582 p.

- 52 Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006. 263 p. (Inorganic chemistry Series).
- 53 Szabadvary, F. The history of the discovery and separation of the rare earths. In: Gschneidner, J. K. A.; Eyring, L. (Ed.). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. [S.l.]: Elsevier, 1988. v. 11, cap. 73, p. 33 – 80.
- 54 Greenwood, N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1997. 1359 p.
- 55 Martins, T. S.; Isolani, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.
- 56 Gupta, C. K.; Krishnamurthy, N. *Extractive metallurgy of rare earths*. Second edition. [S.l.]: CRC Press, 2016.
- 57 Cardarelli, F. *Materials handbook : A concise desktop reference*. 2 nd. ed. London: Springer London, 2008. 595 p.
- 58 International Atomic Energy Agency. *Safety reports series: Radiation protection and norm residue management in the production of rare earths from thorium containing minerals N.68*. Vienna, 2011.
- 59 EPA. *Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues*. Engineering Technical Support Center Land Remediation and Pollution Control Division National Risk Management Research Laboratory Office of Research and Development Cincinnati, OH, 2012.
- 60 Lucas, J. et al. *Rare Earths: Science, Technology, Production and Use*. 1. ed. [S.l.]: Elsevier, 2014.
- 61 Haxel, G. B.; Hedrick, J. B.; Orris, G. J. *Rare Earth Elements - Critical Resources for High Technology*. [S.l.], 2002.
- 62 Rocio, M. A. R. et al. *Terras-raras: situação atual e perspectivas*. [S.l.], 2012.
- 63 Jha, A. *Rare Earth Materials: Properties and Applications*. [S.l.]: CRC Press, 2014.
- 64 Smentek, L.; Wybourne, B. G. *Optical spectroscopy of lanthanides: magnetic and hyperfine interactions*. 1. ed. [S.l.]: CRC Press, 2007.
- 65 Gambogi, J. *Mineral Commodity Summaries: Rare Earths*. [S.l.], 2016.
- 66 Gambogi, J. *Mineral Commodity Summaries: Rare Earths*. [S.l.], 2015.
- 67 Humphries, M. *Rare Earth Elements: The Global Supply Chain*. [S.l.], 2012.
- 68 Lima, P. C. R. *Terras-raras: elementos estratégicos para o Brasil*. [S.l.], 2012.
- 69 Tse, P.-K. *China's Rare-Earth Industry*. [S.l.], 2011. 11 p.

- 70 Fifarek, B. J.; Veloso, F. M.; Davidson, C. I. Offshoring technology innovation: A case study of rare-earth technology. *J. Oper. Manag.*, v. 26, n. 2, p. 222 – 238, 2008.
- 71 Zepf, V. *Rare Earth Elements: A New Approach to the Nexus of Supply, Demand and Use: Exemplified along the Use of Neodymium in Permanent Magnets*. Tese (Doutorado) — University of Augsburg, 2013. Springer Theses.
- 72 Van Gosen, B. S. et al. *The Rare-Earth Elements - Vital to Modern Technologies and Lifestyles*. [S.l.], 2014.
- 73 Couto dos Santos, M. A. et al. Absorption and fluorescence of Er^{3+} doped LiYF_4 : measurements and simulation. *J. Alloys Compd.*, v. 275 - 277, p. 435 – 441, 1998.
- 74 Weissbluth, M. *Atoms and molecules*. [S.l.]: Academic Press, 1978. 729 p.
- 75 Edmonds, A. R. *Angular Momentum in Quantum Mechanics*. Fourth. [S.l.]: Princeton University Press, 1996. 154 p. (Investigations in Physics).
- 76 Wybourne, B. G. *Classical Groups for Physicists*. [S.l.]: Wiley-Interscience Publishers, 1974.
- 77 Carnall, W. T.; Crosswhite, H.; Crosswhite, H. M. *Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF_3* . [S.l.], 1978.
- 78 Tanner, P. A. Lanthanide luminescence in solids. In: Hänninen, P.; Härmä, H. (Ed.). *Lanthanide Luminescence*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2011, (Springer Series on Fluorescence, v. 7). cap. 7, p. 183–233.
- 79 Prather, J. L. Monograph. *Atomic Energy Levels in Crystals*. [S.l.]: U.S. Department of Commerce. National Bureau of Standards, 1961. 93 p. (NBS Monograph Series, 19).
- 80 Oliveira, Y. A. R. *Estudo sistemático de parâmetros de campo cristalino em complexos contendo íons Eu^{3+}* . Dissertação (Master thesis) — Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE / Brasil, July 2012.
- 81 DeShazer, L.; Dieke, G. Spectra and Energy Levels of Eu^{3+} in LaCl_3 . *J. Chem. Phys.*, v. 38, n. 9, p. 2190–2199, 1963.
- 82 Brecher, C. et al. Polarized spectra and crystal-field parameters of Eu^{3+} in YVO_4 . *Phys. Rev.*, v. 155, p. 178 – 187, 1967.
- 83 Brecher, C. et al. Polarized spectra and crystal-field parameters of Eu^{3+} in YPO_4 . *J. Chem. Phys.*, AIP, v. 49, n. 7, p. 3303–3311, 1968.
- 84 Morosin, B. Crystal structures of anhydrous rare earth chlorides. *The Journal of Chemical Physics*, v. 49, n. 7, p. 3007–3012, 1968.
- 85 Hsu, C.; Powell, R. C. Energy transfer in europium doped yttrium vanadate crystals. *J. Lum.*, v. 10, n. 5, p. 273 – 293, 1975.
- 86 Trunov, V. K. et al. The structure of YNbO_4 crystals at room temperature. *Kristallografiya*, v. 26, n. 1, p. 67 – 71, 1981.

- 87 Bihari, B.; Sharma, K.; Erickson, L. Spectroscopy of $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ single crystals. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 2, n. 26, p. 5703, 1990.
- 88 Stump, N. et al. Emission spectrum from Eu^{3+} ions in anhydrous EuCl_3 . *Inorg. Chim. Acta*, v. 196, n. 2, p. 209 – 211, 1992.
- 89 Görller-Walrand, C.; Binnemans, K.; Fluyt, L. Crystal-field analysis of Eu^{3+} in LiYF_4 . *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 5, n. 44, p. 8359, 1993.
- 90 Garcia, E.; Ryan, R. R. Structure of the laser host material LiYF_4 . *Acta Crystallo. Sec. C*, v. 49, n. 12, p. 2053–2054, 1993.
- 91 Dexpert-Ghys, J.; Mauricot, R.; Faucher, M. Spectroscopy of Eu^{3+} ions in monazite type lanthanide orthophosphates LnPO_4 , $\text{Ln} = \text{La}$ or Eu . *J. Lum.*, v. 69, n. 4, p. 203 – 215, 1996.
- 92 Montandon, G. J. M. *Estudo da luminescência do niobato de ítrio dopado com európio (III)*. Dissertação (Dissestação de mestrado) — Universidade Estadual Paulista - Instituto de Química de Araraquara, 1997.
- 93 Massabni, A. M. G.; Montandon, G. J. M.; Couto dos Santos, M. A. Synthesis and Luminescence Spectroscopy of YNbO_4 Doped with Eu(III) . *Materials Research*, v. 1, n. 1, p. 1 – 4, 1998.
- 94 Lima, P. P. et al. Spectroscopic study of a UV-photostable organic-inorganic hybrids incorporating an Eu^{3+} β -diketonate complex. *Chem. Phys. Phys. Chem.*, WILEY-VCH Verlag, v. 7, n. 3, p. 735–746, 2006.
- 95 Lee, E.-Y.; Kim, Y.-J. Optical Excitation and Emission Spectra of $\text{YNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$. *JKES*, v. 12, n. 12, p. 234 – 238, 2009.
- 96 Nazarov, M. et al. Luminescence and Raman studies of YNbO_4 phosphors doped by Eu^{3+} , Ga^{3+} , and Al^{3+} . *J. Appl. Phys.*, v. 107, n. 10, 2010.
- 97 Görller-Walrand, C. et al. Analysis of the fluorescence spectrum of $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$. *Inorg. Chim. Acta*, v. 109, n. 2, p. 83–90, 1985.
- 98 Gruber, J. B. et al. Spectra, energy levels, and symmetry assignments for Stark components of $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$ in gadolinium gallium garnet ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$). *J. Lum.*, v. 131, n. 9, p. 1945 – 1952, 2011.
- 99 Koningstein, J. A. Energy levels and crystal-field calculations of europium and terbium in yttrium aluminum garnet. *Phys. Rev.*, v. 136, p. A717–A725, 1964.
- 100 Jørgensen, C. K. *Moderns Aspects of Ligand Field Theory*. [S.l.]: North-Holand Publishing Company, 1971.
- 101 Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A*, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.

7 Artigos publicados e submetidos



Enhanced approach to the Eu^{3+} ion $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition intensity

A.S. Souza^{*}, Y.A.R. Oliveira, M.A. Couto dos Santos

Federal University of Sergipe, Physics Department, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 June 2012

Received in revised form 1 April 2013

Accepted 8 April 2013

Available online 25 May 2013

Keywords:

$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition

Crystal field theory

Judd–Ofelt theory

ABSTRACT

The dependence of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition intensity with the linear terms of the crystal field parameter and polarizability of the Eu^{3+} ion is predicted. It is shown that the breakdown of the closure approximation mechanism is the most important one if the Eu^{3+} ion has a finite dipole moment in the ground state. The $\text{Eu}:\text{BFCI}$ crystal is used for comparison with a satisfactory agreement.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The standard interpretation of the f-spectra of the lanthanide ions in various materials is based on Judd–Ofelt theory and the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ($0 \rightarrow 0$) transition of Eu^{3+} ion in several sites is a very beautiful example [1,2]. The $0 \rightarrow 0$ electric dipole transition is used in technological applications, because it reveals non-equivalent sites in a given host matrix [3–5]. However, this transition is forbidden by a selection rule of the Judd–Ofelt theory [6,7]. Various mechanisms were proposed in order to describe the dependence on $0 \rightarrow 0$ transition with the environment. The J -mixing mechanism leads to changes in intensity of the $0 \rightarrow 0$ transition of non-equivalent sites by mixing of the $J=0$ state to states with $J \neq 0$ [7,8]. In some cases the strongest transitions cannot simply be ascribed to J -mixing effect, and are explained by contribution of the so-called Wybourne–Downer mechanism (WDM) [9] and the breakdown of the closure approximation in the Judd–Ofelt theory (BCJO) mechanisms [8].

The J -mixing effect contribution to the $0 \rightarrow 0$ transition describes the participation of the 7F_2 , 7F_4 and 7F_6 states in the final composition of the 7F_0 states. This contribution is easily obtained only for symmetry where the crystal field parameters $B_1^2 = 0$ and selection rules are available only from group theory. Besides, in the case of the $\text{Eu}^{3+}:\text{BaFCl}$ and of the Sm^{2+} doped fluoride glass ab initio model is practically impossible. The usual way of considering these two mechanisms has been semi-empirical methods, because it is difficult to obtain theoretical values of the radial integrals $\langle 4f^N r^k | n l \rangle$ and charge-transfer bands. The present paper is devoted to the theoretical description of the $0 \rightarrow 0$ transition

intensity using the relationship with crystal field invariants and polarizability of the Eu^{3+} ion.

2. Theory

The experimental observation and selection rules from point group theory show that the $0 \rightarrow 0$ transition can occur only in point symmetries containing the linear terms in the crystal field Hamiltonian (A_p^1) [10,11]. This term is present in the C_s , C_n , C_{nv} ($n = 1, 2, 3, 4, 6$) point symmetries.

The theory to calculate the intensities of $0 \rightarrow 0$ transition is based on electrostatic interaction of the 4f electrons with the crystal field. In terms of the polar coordinates of the 4f electrons the crystal field Hamiltonian can be expressed as [11]:

$$H_{CF} = \sum_{\substack{k(\text{even}) \\ q=-k..k}} A_q^k D_q^k + \sum_{\substack{l(\text{odd}) \\ t=-p..p}} A_p^l D_p^l \quad (1)$$

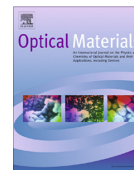
D_q^k and D_p^l are operators that acts on states of the configurations of the Eu^{3+} ions. A_q^k and A_p^l depends on the environment and the site symmetry determines its nonzero terms and represent only the structural parts of the CF. The even part of the CF removes the degeneracy in J and mix states with J different. The odd part of the CF induces f–f transitions by mixing configurations of opposite parities to $4f^6$.

The electric dipole moment for a n state is given by $\mu = -e \langle n | \mathbf{D}^1 | n \rangle$, where e is the elementary charge and \mathbf{D}^1 is the electric dipole operator. This may be written in terms of cartesian coordinates as $D_0^1 = z$, $D_{\pm 1}^1 = x \pm iy$. The matrix elements of the electric dipole moment operator between 5D_0 and 7F_0 states can be expressed by:

$$T_\rho = \langle A \rangle_\rho + \langle B \rangle_\rho \quad (2)$$

^{*} Corresponding author. Tel.: +55 79 98087125.

E-mail address: adelmosaturnino@hotmail.com (A.S. Souza).



An alternative description for the interaction between the Eu^{3+} ion and its nearest neighbours



Y.A.R. Oliveira*, H. Lima, A.S. Souza, M.A. Couto dos Santos

Department of Physics, Federal University of Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 August 2013

Received in revised form 1 November 2013

Accepted 4 November 2013

Available online 23 November 2013

Keywords:

Europium compounds

The simple overlap model

Crystal field parameters

Local symmetry

Charge factor

ABSTRACT

The $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ and the $\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4\text{-bipy})(\text{EtOH})$ compounds are being revisited by the method of equivalent nearest neighbours (MENN) and the simple overlap model, this time to suggest a comparison between: the europium local symmetry in complexes containing β -diketones and the S_4 symmetry in the $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$; and the ionic bonding in lanthanide containing compounds as pure electrostatic attraction. The 7F_1 level splitting was satisfactorily predicted in both cases by very similar sets of charge factors. This similarity indicates that the lanthanide ion treats the chemical species (N, O and F) in its first neighbourhood merely as negative charges.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The lanthanide ion-nearest neighbours (Ln-NN) interaction has been a subject of experimental and theoretical discussions, mainly due to the need of development of new materials to be used in optical devices. From the crystal field point of view, the number of lines of each ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ transition in the spectra of systems doped with trivalent europium ions (Eu^{3+}) is almost an unambiguous way of analysing its local symmetry group [1,2]. The electrostatic neutrality, which is a requirement to ensure the stability of a solid, and the local symmetry have been used by the method of equivalent nearest neighbours (MENN) to predict the Eu-NN charge of interaction and the 7F_1 energy level splitting (ΔE) [3,4]. The MENN is based on the simple overlap model (SOM, [5]) and the level splitting is predicted by the Auzel–Malta expression, which describes the maximum splitting of any multiplet of any trivalent lanthanide ions as a function of the crystal field strength parameter, N_V [6].

Even though good predictions have been achieved with the MENN, some specific point concerning the magnitude of the charge factors and the local symmetry still remain obscure. For instance, the spectra of Eu-complexes involving β -diketones present the same profile of the 7F_1 energy sublevels [7–12], and similar to that observed in the $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ crystal [13]. As the number of lines of the 7F_1 level is the starting point to determine the local symmetry of the Eu^{3+} ion, one can suggest that the luminescent ion in these compounds have approximately the same local symmetry.

However, the NN in the $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ crystal ([4]) and the $\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4\text{-bipy})(\text{EtOH})$ complex (EuBTFA) [14] are not of the same chemical species. In the former, one has only F^- ions and in the latter O^{2-} and N^{3-} ions. In this work these systems are being revisited in order to present an alternative description for the interaction between the Eu^{3+} ion and its nearest neighbours.

2. Theory

In this study there are no changes in any model related to the crystal field theory. For details about the SOM and the Auzel–Malta model, it is suggested to the interested reader the following Refs. [5,6,15].

The MENN follows three constraints: (i) equivalent NN should be identified through the local symmetry; (ii) using the Auzel–Malta expression for the 7F_1 level splitting (in which only crystal field parameters (CFP) with $k = 2$ are operative), the ΔE should be predicted by a set of charge factors, g_j (j running over the NN) ([4,6]); and (iii) the $\sum_j g_j = 3$, the valence of the central ion, in order to guarantee the local electrical neutrality. In constraint (i), when a symmetry operation displaces one NN to the position of another NN, these neighbours are equivalent and should have the same g_j . In this way, there is a reduction of degrees of freedom. The g_j are actually the unknowns (not parameters) of the MENN. Further, the reader should realise that the constraints (ii) and (iii) give rise to two equations, which consider the symmetry and electrostatic neutrality of the local site as the most important aspect for the present predictions. Therefore, the maximum value of c , the equivalence number of the MENN, must be 2. This is the reason why only sites with high

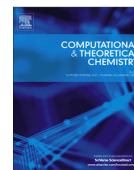
* Corresponding author. Tel.: +55 7999009633.

E-mail address: yuri.fisica.ufs@gmail.com (Y.A.R. Oliveira).



Contents lists available at ScienceDirect

Computational and Theoretical Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/comptc

Obtaining analytical solutions for the crystal-field Stark levels in lanthanide trivalent ions



Y.A.R. Oliveira*, Y.G.S. Alves

Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 January 2015

Received in revised form 28 February 2015

Accepted 2 March 2015

Available online 27 March 2015

Keywords:

Wigner–Eckart symbols

Intermediary coupling

Energy matrix eigenvalues

Crystal field Stark levels

ABSTRACT

We propose a code, written in the Maple platform, to evaluate analytical matrix elements of the crystal-field interaction in lanthanide systems. This procedure is a straightforward application of the intermediary coupling scheme. We are able to set analytical equations describing the Stark energy levels. Our algorithm, besides being simple to use, can be applied to describe the crystal-field interaction between the lanthanide trivalent ion and its chemical environment. It provides a convenient way to determine the behavior of crystal field and thus is shown to be an important tool to analyze the spectroscopic properties of lanthanide compounds.

© 2015 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

The crystal-field interaction in lanthanide systems can be described by several models [1,2]. These account for the Stark-level structure (SLE) for any lanthanide-doped system. The SLE is usually obtained by a energy matrix where its elements are defined by means of crystal-field theory [1–3]. Numerically, they are obtained from a set of free-ion and crystal field parameters (CFP). Although these models provide an effective description of the SLE, they require demanding computational resources. This issue emerges from the large amount of corrections (via perturbation theory) which are made in the system's Hamiltonian [3].

This computational modeling is primarily used to extract the best set of CFP from the emission spectra. In order to do so, the free-ion parameters are kept fixed while the CFP are varied until one gets the optimal set of values describing the experimental spectrum data [3]. Herein we take another approach where the analytical-matrix solution needs to be taken into account. Its elements are written in terms of the Wigner–Eckart symbols [4,5] and the CFP. After evaluation of the Hamiltonian eigenvalues, the Stark splitting can be determined analytically, as function of the CFP.

The Wigner–Eckart symbols ($n - j$ symbols) were introduced as a simple way to evaluate the Clebsch–Gordan coefficients. Numerical methods for this task are broadly known in the literature [6–11]. However, there is no open-source algorithm to

implement this evaluation neither to determine the matrix elements in the intermediary-coupling regime [1]. Our code is based on the Maple platform due to its easiness to handle. In Ref. [12] a scheme to evaluate numerical values for the $6 - j$ and $9 - j$ symbols is presented. However, it lacks a full algorithm for the $3 - j$ symbols. These symbols do not have a general form [4,5], as proposed in Ref. [12]. The particular case where $m_{1,2,3} = 0$, where m_j is the J (total angular momentum) projection on the z -axis. This is the situation we address in this work.

Herein our code is applied and tested to a specific regime of crystal-field interaction in lanthanide compounds although it can be easily adapted when convenient. It works by only inserting the crystal-field parameters into the analytical expressions and then the SLE is generated. It is a straightforward procedure and, comparing with other schemes, as the computational modeling presented in Ref. [3], it requires less input data and therefore the degree of complexity is reduced. Computational methods usually requires 15 free-ion parameters in addition to the CFP³ while our algorithm requires only the latter. Furthermore, the models presented in literature, as mentioned before, are used to adjust the CFP. This algorithm is more useful when used as verification of the CFP set obtained by a non-parametric model, namely the Simple Overlap Model (SOM) [13,14]. Once that we have the analytical solutions for the SLE, it is only necessary to insert the CFP in order to verify the tenacity of the set.

In the following we discuss the program output obtained for the 7F_1 orbital from Eu^{3+} . Despite the large amount of crystal field parameters (B_q^k) and the matrix order (given by $2J + 1$), only when $J = 1$ or 2 it is possible to obtain analytical solutions considering a

* Corresponding author.

E-mail address: yuri.fisica.ufs@gmail.com (Y.A.R. Oliveira).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin

Determination of the Eu^{3+} ion local structure in oxide and fluoride crystals

H. Lima^{a,*}, Y.A.R. Oliveira^a, A.S. Souza^a, R.R. Gonçalves^b, M.A. Couto dos Santos^a^a Department of Physics, Federal University of Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil^b Department of Chemistry, University of São Paulo, 14040901 Ribeirão Preto, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 February 2015

Received in revised form

10 September 2015

Accepted 16 September 2015

Available online 30 September 2015

Keywords:

Crystals

Lanthanide

Crystal field theory

Luminescent site

Symmetry

Charge factor

ABSTRACT

In this work a procedure to determine the local structure of the optically active site was developed. The local structure of the Eu^{3+} ion in high symmetry sites of the SnO_2 (D_{2h}) and BaLiF_3 (D_{4d}) crystals was carried out using the simple overlap model (SOM) and the method of equivalent nearest neighbours (MENN). From equations of the crystal field parameters (CFP), of the maximum splitting of 7F_1 multiplet and of the electrostatic equilibrium of luminescent site it was possible to predict the Eu–NN distances. The overlap between the 4f and 2p orbitals has been 0.05 and the charge factor between $0.45 \leq g_j \leq 8.0$. The Batista–Longo Improved Model (BLIM) was used to show that the Eu^{3+} ion charge can be greater than its own valence. The 7F_1 level splitting (316 cm^{-1} for the SnO_2 ; and 83 cm^{-1} for the BaLiF_3) and the predicted Stark levels are in very good agreement with the experimental data. In all cases the magnitude of the charge factors are quite close to each other. This strongly indicates that the Eu^{3+} ion treats any chemical species in its immediate neighbourhood as negative charges.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Insulating crystalline systems doped with optically active ions are technologically interesting [1,2]. Due to its efficient energy transfer from the host to activators ions these materials are very useful. In particular, lanthanide ions (Ln^{3+}) doped transparent crystal have potential application in telecommunication devices, transparent electrodes for solar cells and photochemical devices, and coloured phosphors in low-pressure mercury fluorescent tubes, among others [3–5].

The need of developing theoretical studies that seek a better understanding of these materials is essential for technological advance. For applications as phosphors and in devices, it is crucial to have both precise and efficient emission. These features depend on the local symmetry of the luminescent site. In the Ln^{3+} doping, the occupied local structure strongly influences the 4f–4f transition intensities, as well as the splitting of levels which is related to the crystal field strength.

From the quantitative point of view, for the use of the crystal field theory (CFT), one needs to know the spatial coordinates of the luminescent site. However, the X-ray diagrams do not show sites with very low concentrations. As well known in crystalline systems the lanthanide ions normally have very low

concentrations. This is because of economic reasons, of stability and of quantum efficiency. Some works make use of computational simulation in order to predict such coordinates, e.g., in glasses [6] and crystals [7,8]. Recently, a series of Ce^{3+} doped fluoride crystals has been calculated by density functional theory procedures with very interesting discussion on crystal field parameters, local structure and energy-level structures [9]. In our case, a simple theoretical procedure is being developed.

The aim of this work is to determine the local structure of the Eu^{3+} ion at sites with high symmetry, for the SnO_2 and BaLiF_3 systems using the CFT through the method of equivalent nearest neighbours (MENN) [10–12]. Since, these cases will have so many degrees of freedom as equations that are the levels splitting with $J \leq 3/2$ [13] and the electrostatic equilibrium [10] of the luminescent site. From this equations it is possible to predict the Eu–NN distances through of one charges set very satisfactory, as well as to identify the new Eu^{3+} ion local symmetry and to explain the observed optical activity of the system. The Batista–Longo Improved Model (BLIM) [14] was used in the constraint of electrostatic equilibrium and to show that the effective Eu^{3+} ion charge can be greater than its own valence.

2. Crystal field parameters and the central ion charge

The crystal field parameters (CFP) are calculated through the simple overlap model (SOM), a crystal field model with very

* Corresponding author.

E-mail address: heveson@hotmail.com (H. Lima).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin

The $4f^n$ energy levels shift due to the van der Waals interaction in the Ln^{3+} containing luminescent materials

A.S. Souza^{a,*}, Y.A.R. Oliveira^b, H. Lima^b, G.K.R. Cortes^c, M.A. Couto dos Santos^b^a Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50740-540 Recife, PE, Brazil^b Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil^c Núcleo de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 February 2015

Received in revised form

23 April 2015

Accepted 14 May 2015

Available online 3 June 2015

Keywords:

 $4f^n$ Configuration

Crystal field interaction

Van der Waals interaction

ABSTRACT

A study about the van der Waals interaction (VDW) between Ln^{3+} ions and its first neighborhood in luminescent materials is developed. The VDW is responsible for a shift of $4f^n$ energy levels of the order of 10^2 cm^{-1} . Due to the VDW the higher $4f^n$ energy levels shift more than the lower levels, inducing a redshift in the $4f^n-4f^n$ transitions. In this work, the shift of the $^{25+1}L_j$ levels is described by the VDW without changes in the free ion or additional parameters.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The trivalent lanthanide ion (Ln^{3+}) containing materials have been used in many areas such as telecommunication, electro-luminescent devices and analytical sensors [1,2]. The interaction between localized $4f$ electrons of the Ln^{3+} ions with electrons of the ligating (L) ions in the first neighborhood influences the spectroscopy properties of the materials [3,4]. Because of this, the crystal field theory (CFT) has been widely studied for more than half century [5,6]. However, in conventional CFT the parameters obtained from the lower energy level fitting do not reproduce the position of the higher $4f^n$ energy levels. Moreover, the free ion parameters change from a crystalline environment to another [4,5].

The $4f^n$ and $4f^{n-1}5d^1$ configurations are of opposite parity in free ion, but the CF mixes the electronic states of opposite parity. Thus in CF the $4f^n$ states have a small contribution from states of opposite parity. However, the $4f^n$ configuration extends upto $180,000 \text{ cm}^{-1}$ while the lowest level of the first excited configuration ($4f^{n-1}5d^1$) is of the order of $70,000 \text{ cm}^{-1}$ [4]. Thus, due to the $4f^n-4f^{n-1}5d^1$ configurations overlap, the higher $4f^n$ energy levels are more sensitive than the lower levels. In addition, the CF interaction also mixes the $4f^n$ states with states of the L ions [7,8], and another important contribution is the correlation crystal field effect which depends on the L ion polarizations [9]. The introduction of these effects using the conventional CF Hamiltonian

is impracticable, once a larger number of parameters must be considered. However, we include the interaction with each electron of the L ions to show that the $4f^n$ energy levels shift due to these effects being connected with the van der Waals interaction (VDW) between Ln^{3+} and L ions.

2. Theory

In CF the electrostatic interaction between the $4f$ electrons of the Ln^{3+} ions and electrons of the L ions is given by

$$H_{CF} = \sum_{L,i,j_L} \frac{e^2}{r_{ij_L}} (1 - \sigma_1), \quad (1)$$

where r_{ij_L} is the distance between the i -th $4f$ electron and the j_L -th electron of the L ion. The σ_1 is the factor that describes the shielding effect produced by the $5s^2$ and $5p^6$ filled subshells on the $4f$ electrons [3]. Using the bipolar expansion, $1/r_{ij_L}$ is given in terms of spherical tensors in the form: [10]

$$\frac{1}{r_{ij_L}} = \sum_{k,t} (-1)^k \left[\frac{(2k+2t+1)!}{(2k)!(2t)!} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} k & t & k+t \\ q & q_L & -Q \end{pmatrix} \frac{C_{-Q}^{(k+t)}(L)}{R_L^{k+t+1}} r_i^k C_q^{(k)}(i) r_{j_L}^t C_{q_L}^{(t)}(j_L), \quad (2)$$

The arguments of $C_Q^{(k+t)}$ and $C_q^{(t)}$ are the polar angles of the nucleus of L and the i -th electron with respect to the nucleus of the

* Corresponding author. Tel.: +55 7998087125.

E-mail address: adelmosaturmino@hotmail.com (A.S. Souza).

APÊNDICE A – Algoritmo símbolo 3 – j

Baseado nas Equações

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \delta(m_1 + m_2 + m_3, 0) \Delta(j_1, j_2, j_3) (-1)^{j_1 - j_2 - m_3 + z} \times \\ \sum_z \frac{\sqrt{(j_1 + m_1)!(j_1 - m_1)!(j_2 + m_2)!(j_2 - m_2)!(j_3 + m_3)!(j_3 - m_3)!}}{z!(j_1 + j_2 - j_3 - z)!(j_1 - m_1 - z)!(j_2 + m_2 - z)!(j_3 - j_2 + m_1 + z)!(j_3 - j_1 - m_2 + z)!}, \quad (\text{A.1})$$

com

$$\Delta(j_1, j_2, j_3) = \sqrt{\frac{(j_1 + j_2 - j_3)!(j_1 + j_3 - j_2)!(j_2 + j_3 - j_1)!}{(j_1 + j_2 + j_3 + 1)!}}.$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \delta(m_1 + m_2 + m_3, 0) \Delta(j_1, j_2, j_3) (-1)^{j_1 - j_2 - m_3 + z} V(j_1, j_2, j_3) \quad (\text{A.2})$$

com

$$V(j_1, j_2, j_3) = \begin{cases} (-1)^g \sqrt{\frac{(j_1 + j_2 - j_3)!(j_1 + j_3 - j_2)!(j_2 + j_3 - j_1)!}{(j_1 + j_2 + j_3 + 1)!}} \cdot g! & \text{when } j_1 + j_2 + j_3 = \text{even} \\ 0 & \text{when } j_1 + j_2 + j_3 = \text{odd}, \end{cases}$$

e

$$g = \frac{j_1 + j_2 + j_3}{2}.$$

$$\langle l^n \gamma SLJM | H_{CC} | l'^n \gamma' S' L' J' M' \rangle = (-1)^{J-M+l+q} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.3}) \\ \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle \gamma J | U^{(k)} | \gamma' J' \rangle B_q^k.$$

o seguinte algoritmo foi desenvolvido:

```

matricelement := proc(j1,j2)
local z1, z2, d1, z, g, delta, q, i, j, A, m1, m2, simb3j;
with(LinearAlgebra);
A:= Matrix(2 * j1 + 1);

deta:=proc(x,y)
if x <= y then 0;
else 1;
end if;
end proc;

simb3j:= proc(j1, j2, j3, m1, m2, m3);
if m1 = m2 = m3 = 0 then
g:= 1/2*(j1 + j2 + j3);
if g-j1 >= 0 and g-j2 >= 0 and g-j3 >= 0 and j1+j2+j3+1 = 0 then
d1:=(-1)^g * sqrt((j1 + j2 - j3)!*(j1 + j3 - j2)!*(j2 + j3 - j1)!/(j1 + j2 + j3 + 1)!)*g!/((g - j1)!*(g -
j2)!*(g - j3)!);
else
0
end if;
else
d1:=0;
z1:=max(j1 + j2 - j3, j1 - m1, j2 + m2, j3 - j2 + m1, j2 - j1 - m2);
z2:=min(j1 + j2 - j3, j1 - m1, j2 + m2, j3 - j2 + m1, j2 - j1 - m2);
for z from z2 to z1 do
if j1 + j2 - j3 - z >= 0 and j1 - m1 - z >= 0 and j2 + m2 - z >= 0 and j3 - j2 + m1 + z >= 0 and
j3 - j1 - m2 + z >= 0 then
d1:= d1 + (-1)^(j1 - j2 - m3 + z)*sqrt((j1 + m1)!*(j1 - m1)!*(j2 + m2)!*(j2 - m2)!*(j3 +
m3)!*(j3-m3)!)/(z!(j1+j2-j3-z)!(j1-m1-z)!(j2+m2-z)!(j3-j2+m1+z)!(j3-j1-m2+z)!)
else
d1:=d1;
end if;

```

```

end do;
delta(m1 + m2 + m3, 0)*sqrt((j1+j2-j3)!*(j1+j3-j2)!*(j2+j3-j1)!/(j1+j2+j3+1))*d1;
end if;
end proc;

for m1 from -j1 to j1 do
j:=0;
for m2 from -j2 to j2 do
q:=-m2 + m1;
if m1 = 0 then
i:=1;
elif m1 > 0 then
i:=2*m1;
else
i:=2*abs(m1)+1;
end if;
if m2 = 0 then
j:=1;
elif m2 > 0 then
j:=2*m2;
else
j:=2*abs(m2)+1;
end if;
if j1 = 1 then
if q >= 0 then
A[i,j]:=-7*simb3j(3, 2, 3, 0, 0, 0)*(-1)^(j1 - m1)*simb3j(j1, 2, j2, -m1, q, m2)*B2[q];
print([m1,m2], [i,j], combine(A[i,j], radical));
else A[i,j]:=-7*simb3j(3, 2, 3, 0, 0, 0)*(-1)^(j1 - m1 + q)*simb3j(j1, 2, j2, -m1, q, m2)*B2[-q];
print([m1,m2], [i,j], combine(A[i,j], radical));
end if;
elif j1 = 2 then

```

if abs(q) > 2 **then**

if q >= 0 **then**

A[i,j]:=-7*simb3j(3, 4, 3, 0, 0, 0)*(-1)^(j1 - m1)*simb3j(j1, 4, j2, -m1, q, m2)*B4[q];

print([m1,m2], [i,j], combine(A[i,j], radical));

else A[i,j]:=-7*simb3j(3, 4, 3, 0, 0, 0)*(-1)^(j1 - m1 + q)*simb3j(j1, 4, j2, -m1, q, m2)*B4[-q];

print([m1,m2], [i,j], combine(A[i,j], radical));

end if;

else;

if q >= 0 **then**

A[i,j]:=-7*simb3j(3, 2, 3, 0, 0, 0)*(-1)^(j1 - m1)*simb3j(j1, 2, j2, -m1, q, m2)*B2[q] -7*simb3j(3, 4, 3, 0, 0, 0)*(-1)^(j1 - m1)*simb3j(j1, 4, j2, -m1, q, m2)*B4[q];

print([m1,m2], [i,j], combine(A[i,j], radical));

else A[i,j]:=-7*simb3j(3, 2, 3, 0, 0, 0)*(-1)^(j1 - m1 + q)*simb3j(j1, 2, j2, -m1, q, m2)*B2[-q]

-7*simb3j(3, 4, 3, 0, 0, 0)*(-1)^(j1 - m1 + q)*simb3j(j1, 4, j2, -m1, q, m2)*B4[-q];

print([m1,m2], [i,j], combine(A[i,j], radical));

end if;

end if;

elif j1 >= 2 **then**

if abs(q) > 6 **then** 0

elif abs(q) > 4 **then**

if q >= 0 **then**

A[i,j]:=-7*simb3j(3, 6, 3, 0, 0, 0)*(-1)^(j1 - m1)*simb3j(j1, 6, j2, -m1, q, m2)*B6[q];

print([m1,m2], [i,j], combine(A[i,j], radical));

else A[i,j]:=-7*simb3j(3, 6, 3, 0, 0, 0)*(-1)^(j1 - m1 + q)*simb3j(j1, 6, j2, -m1, q, m2)*B6[-q];

print([m1,m2], [i,j], combine(A[i,j], radical));

end if;

elif abs(q) > 2 **then**

if q >= 0 **then**

A[i,j]:=-7*simb3j(3, 2, 3, 0, 0, 0)*(-1)^(j1 - m1)*simb3j(j1, 2, j2, -m1, q, m2)*B2[q] -7*simb3j(3, 4, 3, 0, 0, 0)*(-1)^(j1 - m1)*simb3j(j1, 4, j2, -m1, q, m2)*B4[q];

print([m1,m2], [i,j], combine(A[i,j], radical));

```

else A[i,j]:=-7*simb3j(3, 2, 3, 0, 0, 0)*(-1)^(j1 - m1 + q)*simb3j(j1, 2, j2, -m1, q, m2)*B2[-q]
-7*simb3j(3, 4, 3, 0, 0, 0)*(-1)^(j1 - m1 + q)*simb3j(j1, 4, j2, -m1, q, m2)*B4[-q];
print([m1,m2], [i,j], combine(A[i,j], radical));
end if;
else if q >= 0 then
A[i,j]:=-7*simb3j(3, 2, 3, 0, 0, 0)*(-1)^(j1 - m1)*simb3j(j1, 2, j2, -m1, q, m2)*B2[q] -7*simb3j(3,
4, 3, 0, 0, 0)*(-1)^(j1 - m1)*simb3j(j1, 4, j2, -m1, q, m2)*B4[q] -7*simb3j(3, 6, 3, 0, 0, 0)*(-1)^(j1
- m1)*simb3j(j1, 6, j2, -m1, q, m2)*B6[q];
print([m1,m2], [i,j], combine(A[i,j], radical));
else A[i,j]:=-7*simb3j(3, 2, 3, 0, 0, 0)*(-1)^(j1 - m1 + q)*simb3j(j1, 2, j2, -m1, q, m2)*B2[-q]
-7*simb3j(3, 4, 3, 0, 0, 0)*(-1)^(j1 - m1 + q)*simb3j(j1, 4, j2, -m1, q, m2)*B4[-q] -7*simb3j(3, 6,
3, 0, 0, 0)*(-1)^(j1 - m1 + q)*simb3j(j1, 6, j2, -m1, q, m2)*B6[-q];
print([m1,m2], [i,j], combine(A[i,j], radical));
end if;
end if;
end if;
end do;
end do;
print(combine(A,radical));
if j1 < 2 then
combine(Eigenvalues(A),radical)
else
combine(Eigenvalues(eval(A, [B2[1] = 0, B2[2] = 0, B4[1] = 0, B4[2] = 0, B4[3] = 0, B6[1] = 0,
B6[2] = 0, B6[3] = 0, B6[5] = 0])), radical)
end if;
end proc

```

ANEXO A – Espectros de emissão

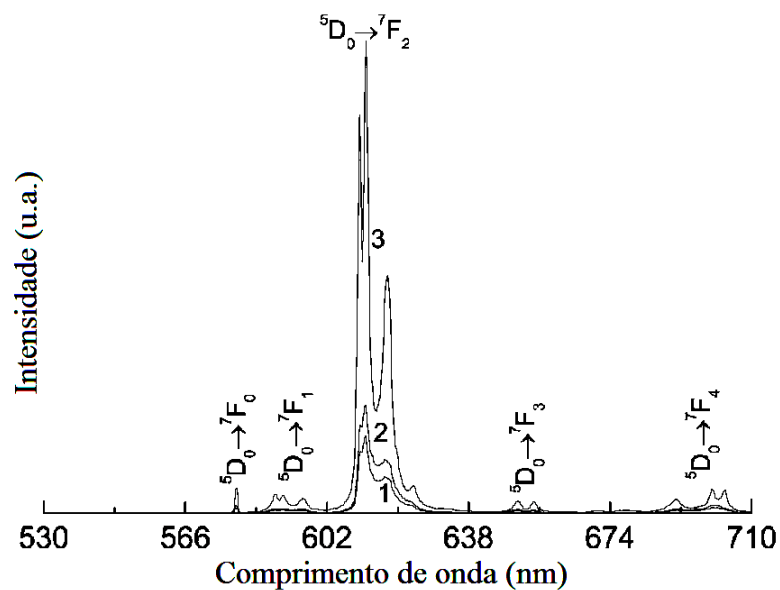


Figura 35 – Espectro de emissão do EuBTFA [94].

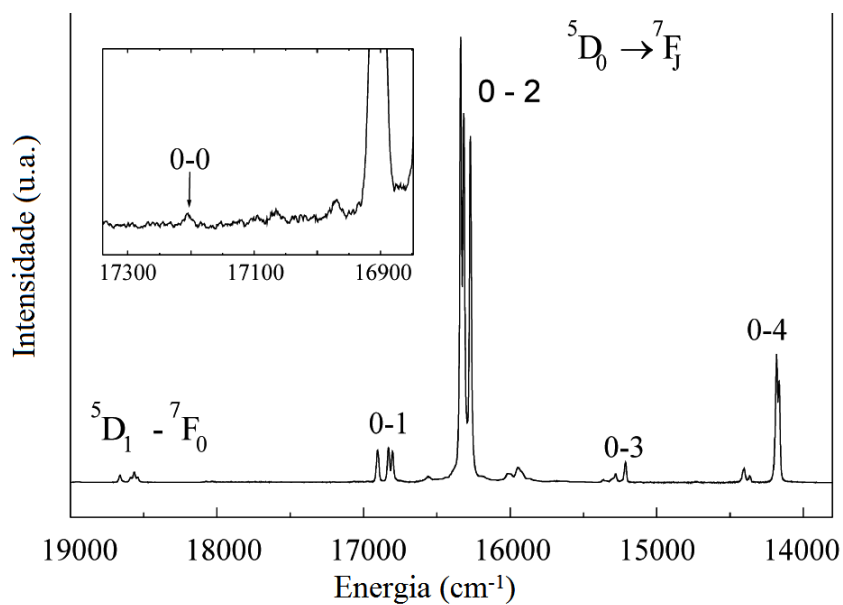


Figura 36 – Espectro de emissão do YNbO₄ [93].

ANEXO B – Relações de simetria

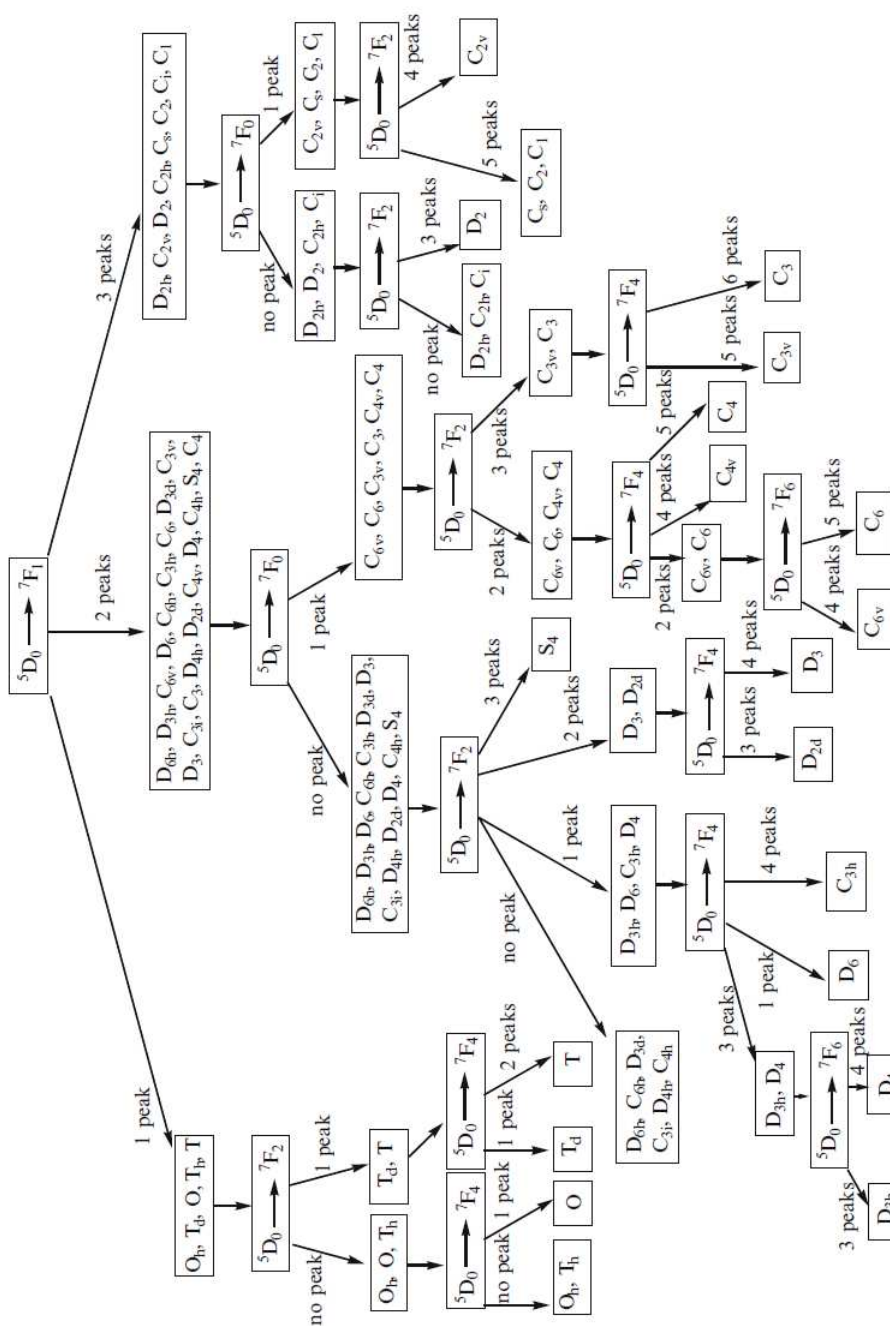


Figura 37 – Relação entre a possível simetria do sítio opticamente ativo e o número de picos de emissão referentes às transições $0 - j$ para o Eu^{3+} [78].